UNIVERSITE DE LAUSANNE FACULTE DES SCIENCES

# RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE DE L'OXYGENE 17 DETERMINATION ET INTERPRETATION DES PARAMETRES CARACTERISTIQUES.

THESE DE DOCTORAT

présentée à la Faculté des Sciences
de l'Université de Lausanne

par

CLAUDE DELSETH
chimiste diplômé

Clausthal-Zellerfeld
Bönecke-Druck
1977

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546816_0030

NIVERSITE DE LAUSANNE FACULTE DES SCIENCES

# RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE DE L'OXYGENE 17 DETERMINATION ET INTERPRETATION DES PARAMETRES CARACTERISTIQUES.

THESE DE DOCTORAT

présentée à la Faculté des Sciences
de l'Université de Lausanne

par

CLAUDE DELSETH
chimiste diplômé

Clausthal-Zellerfeld
Bönecke-Druck
1977

*Imprimatur*

*Université de Lausanne*
*Faculté des Sciences*

*Vu le rapport présenté par le jury d'examen, composé de*
*MM* les Professeurs Jean-Pierre Kintzinger, directeur de thèse,
Hans Dahn, rapporteur, et Georges Brunisholz, président du jury,

*le Conseil de Faculté autorise l'impression de la thèse de*
Monsieur Claude DELSETH, chimiste diplômé de l'Université de Lausanne,
*intitulée* "Résonance magnétique nucléaire de l'oxygène 17.
Détermination et interprétation des paramètres
caractéristiques".

*Lausanne, le* 21 février 1977

Pour *Le doyen de la Faculté des Sciences:*
Prof. Georges BRUNISHOLZ

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

J'exprime à mon directeur de thèse

Monsieur le Professeur

Jean-Pierre KINTZINGER

toute ma reconnaissance pour l'intérêt constant qu'il a porté à mon travail et l'esprit scientifique et amical avec lequel il m'a guidé dans mes recherches.

Je remercie Monsieur le Professeur Hans DAHN, directeur de l'Institut de Chimie Organique pour m'avoir accueilli dans son groupe de recherche et pour les moyens importants qu'il a mis à ma disposition.

SOMMAIRE

INTRODUCTION 1

PREMIERE PARTIE : FONDEMENTS THEORIQUES.

1.1 L'expérience R.M.N. et la relaxation. 3
1.2 Déplacements chimiques 8
1.3 Interactions quadrupolaires nucléaires 20
1.4 Mécanismes de relaxation et dynamique moléculaire 23
1.5 Constantes de couplage spin-spin 31

DEUXIEME PARTIE : RESULTATS ET DISCUSSION.

A. PARAMETRES R.M.N.DE COMPOSES CONTENANT LA FONCTION OXYGENEE UNIVALENTE

2.1 Déplacements chimiques $^{17}O$ et $^{13}C$ d'éthers aliphatiques 34
2.2 Constantes de couplage quadrupolaire et dynamique moléculaire d'éthers cycliques 44

B. PARAMETRES R.M.N.DE COMPOSES CONTENANT LA FONCTION OXYGENEE BIVALENTE

2.3 Déplacements chimiques $^{17}O$ d'aldéhydes et cétones aliphatiques 55
2.4 Déplacements chimiques $^{13}C$ et $^{17}O$ du groupe carbonyle dans la série RXCO 66
2.5 Constantes de couplage spin-spin $^{1}H$-$^{13}C$ et $^{13}C$-$^{13}C$ dans une série d'aldéhydes et de cétones aliphatiques 71
2.6 Constantes de couplage quadrupolaire de l'oxygène de groupes carbonyle 76

C. PARAMETRES GENERAUX DE R.M.N.-$^{17}O$

2.7 Constantes de couplage spin-spin à longue distance $^{17}O$-$^{1}H$ 80

TROISIEME PARTIE : PARTIE EXPERIMENTALE

3.1 Application de la R.M.N.P.F.T. à l'oxygène 17 86
3.2 Appareillage 87
3.3 Préparation des substrats 88
3.4 Conditions de mesure des paramètres R.M.N.-$^{17}O$ 93
3.5 Conditions de mesure des paramètres R.M.N.-$^{13}C$ 97
3.6 Traitement des données expérimentales 102

CONCLUSION - RESUME 105

BIBLIOGRAPHIE 108

# INTRODUCTION

L'année 1976 marque le trentième anniversaire de la découverte par des physiciens {1,2} de la résonance magnétique nucléaire (R.M.N.) dans la matière condensée.

La première décade des recherches s'y rapportant a largement été consacrée à l'établissement des principes physiques gouvernant l'apparence des spectres. En 1950 Proctor et Yu {3} observent deux signaux $^{14}N$ dans le nitrate d'ammonium et mesurent ainsi les premiers " déplacements chimiques " . En 1951 la démonstration la plus éclatante de déplacement chimique proton est présentée par Arnold, Dharmatti et Packard {4} qui obtiennent trois pics caractéristiques des groupes $OH$,$CH_2$ et $CH_3$ de l'éthanol. La même année, Proctor et Yu {5} trouvent sept lignes également espacées dans le spectre de résonance $^{121}Sb$ de $NaSbF_6$ et attribuent cette division à des " couplages spin-spin ".

L'apparition des premiers instruments commerciaux de haute résolution quelques années plus tard permet à des spectroscopistes chimistes d'établir des relations entre les paramètres du spectre R.M.N. d'une part (déplacements chimiques et couplages spin-spin) et la structure chimique des composés analysés d'autre part. Durant les années 1960, la R.M.N. du proton devient une méthode d'analyse structurale de molécules organiques complexes très répandue, ceci du fait de la présence quasi permanente de ce noyau dans ces molécules et de sa relative facilité de détection.

Dès l'observation des premiers signaux de résonance, Bloch {6} établit que la R.M.N. n'est pas seulement liée aux paramètres structuraux mais également à la dynamique moléculaire d'un système par le biais des temps de relaxation définis dans ses équations phénoménologiques.

Les seuls isotopes détectables par R.M.N. du carbone et de l'oxygène sont $^{13}C$ et $^{17}O$ (car ils possèdent des nombres quantiques de spin non nuls : respectivement 1/2 et 5/2.). Ces noyaux sont dans l'ordre environ 6000 et 100'000 fois moins sensibles à la détection que le proton principalement du fait de leur basse abondance isotopique naturelle (1,108% pour $^{13}C$ et 0,037% pour $^{17}O$). Leurs signaux de résonance sont donc difficilement observables et malgré l'importance de ces noyaux en chimie organique, leur R.M.N. n'a connu qu'un développement réduit avant les années 1970.

Dès cette date cependant la mise au point de la technique de mesure des signaux R.M.N. par pulsations et transformation de Fourier (R.M.N.P.F.T.) bouleverse cette situation pour le carbone au point qu'à l'heure actuelle la R.M.N.-$^{13}C$ complète et supplante parfois la R.M.N.-$^{1}H$ aussi bien dans l'élucidation de

structure que dans des études de dynamique moléculaire, domaine dans lequel ce type de spectroscopie s'est avérée particulièrement utile. La R.M.N. de l'oxygène 17 par contre n'a pas connu le même développement. Les premiers signaux d'oxygène 17 sont observés en 1951 par Alder et Yu {7} mais il faut attendre les travaux de Christ, Diehl, Dahn et coll. {8,9} en 1961 pour qu'une première étude systématique de R.M.N.-$^{17}$O sur plus de 100 composés organiques soit rapportée. Depuis 1962, l'essor de ce type de spectroscopie est régulier et le progrès dans la séparation des isotopes de l'oxygène joue un rôle prépondérant dans son développement. Les chercheurs du " Weizmann Institute of Sciences " de Rehovoth (Israël) sont les grands spécialistes de l'enrichissement isotopique de composés oxygénés et totalisent à ce jour plus du tiers des publications relatives à la R.M.N.-$^{17}$O. Si l'on se réfère d'ailleurs au nombre de travaux publiés {10,11}, les années 1965 à 1968 ont marqué l'apogée de la résonance magnétique de ce noyau. Par la suite, toujours du fait de sa très mauvaise sensibilité à la détection, seul quelques études par année lui sont consacrées et à l'heure actuelle la bibliographie de la R.M.N.-$^{17}$O de composés organiques ou biorganiques ne comprend pas plus d'une centaine de références.

Comme le démontre le fantastique développement de la R.M.N.-$^{13}$C, le mode Fourier améliore la détection des signaux faibles et la précision de la mesure des paramètres spectraux. Vu son apparition récente et le nombre restreint de laboratoires étudiant la R.M.N.-$^{17}$O, cette technique de mesure n'a pas encore reçu toute l'attention qu'elle méritait dans ce domaine. Cette thèse se rapporte à la détermination des paramètres de résonance magnétique nucléaire de l'oxygène 17 de composés organiques en abondance isotopique naturelle par la technique pulsée en transformée de Fourier. Les applications structurales et dynamiques qui en résultent seront aussi discutées et des mesures de R.M.N.-$^{13}$C sur les mêmes composés nous permettrons de comparer ou compléter les résultats obtenus.

Dans la première partie nous définirons les différents paramètres d'un spectre R.M.N. soit : Les déplacements chimiques, les interactions quadrupolaires nucléaires, les mécanismes de relaxation et les constantes de couplage spin-spin.

La deuxième partie traitera de l'étude de ces paramètres dans différents composés oxygénés. Le travail a été développé suivant deux directions :

A) Composés contenant la fonction oxygénée univalente.

B) Composés contenant la fonction oxygénée bivalente.

La partie expérimentale décrira l'appareillage, les conditions de prise des spectres et les méthodes mises en oeuvre pour la préparation des substrats et des échantillons.

# PREMIERE PARTIE: FONDEMENTS THEORIQUES.

## 1.1. L'expérience R.M.N. et la relaxation.

### 1.1.1. Propriétés magnétiques et précession nucléaire.

Lorsqu'un noyau de moment angulaire $\vec{I}$ est soumis à l'action d'un champ magnétique stastique $\vec{H}_0$, son vecteur moment magnétique $\vec{\mu} = \gamma \hbar \vec{I}$ précesse autour de la direction de ce champ à la fréquence dite de Larmor $\nu_0 = \gamma H_0/2\pi$ où $\gamma$ est le rapport gyromagnétique; c'est une constante caractéristique de chaque noyau.

Dans un système d'axe de coordonées cartésiennes x,y,z, où z défini la direction de $\vec{H}_0$, la précession nucléaire est représentée dans la figure 1.1 et s'exprime par :

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \gamma \vec{\mu} \wedge \vec{H}_0 \qquad (1.1)$$

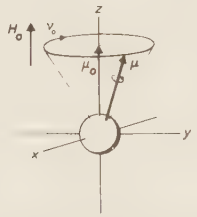



figure 1.1

Les règles de mécanique quantique précisent que la projection du moment magnétique suivant un axe privilégié ne peut prendre que 2I + 1 valeurs réparties de I, I-1...à -I. Le champ magnétique crée une séparation des niveaux d'énergie (effet Zeemann) de ces 2I + 1 états de spin.

Pour un noyau de spin I = 1/2 par exemple, les deux niveaux d'énergie sont représentés par deux alignements différents des moments magnétiques relativement à $\vec{H}_0$ (fig. 1.2)

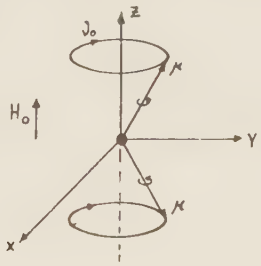



figure 1.2

1.1.2. Vecteur de magnétisation macroscopique, référentiel tournant.

Si une assemblée de spins est en équilibre thermique avec le milieu environnant ou réseau, les populations des niveaux d'énergie $E_m$ des spins nucléaires sont distribuées suivant une loi de Boltzmann exp $(-E_m/KT)$ où T est la température du réseau. Les niveaux de plus basse énergie sont légèrement plus peuplés, d'où la création d'un vecteur de magnétisation nette à l'équilibre $\vec{M}_0$ aligné à la direction du champ magnétique (fig.1.3a). En accord avec (1.1.), l'équation du mouvement de $\vec{M}$ dans un système d'axe fixe x,y,z, est :

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma \vec{M} \Lambda \vec{H} \qquad (1.2.)$$

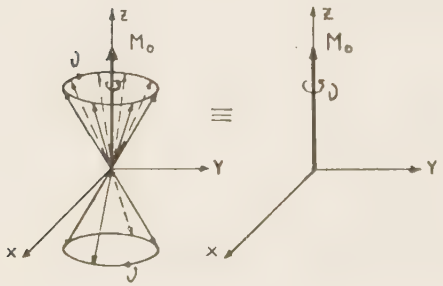



figure 1.3a

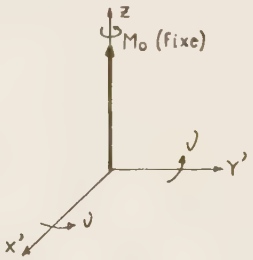



figure 1.3b

Si le système d'axe fixe est remplacé par un système d'axe de coordonnée x',y',z qui tourne autour de l'axe z à une vitesse angulaire ω, l'équation (1.2) devient :

$$\left(\frac{d\vec{M}}{dt}\right)_{rot} = \gamma \vec{M} \Lambda \left(\vec{H} + \frac{\vec{\omega}}{\gamma}\right) \qquad (1.3.)$$

Les équations (1.2) et(1.3) ont la même forme à condition de définir un champ efficace $\vec{H}_e = \vec{H} + \frac{\vec{\omega}}{\gamma}$ . Une solution évidente de l'équation 1.3 s'obtient en considérant que $\vec{H}$ est un champ constant $\vec{H}_0$ et que le système tournant est tel que $\vec{H}_0 = \vec{\omega} / \gamma$ . C'est le cas lorsque le référentiel x',y',z tourne à la fréquence angulaire de Larmor $\omega = \omega_0 = 2\pi\nu_0$. Dans ces conditions, le champ efficace est nul :

$$\vec{H}_e = \vec{H}_0 + \frac{\vec{\omega}}{\gamma} = 0 \qquad (1.4.)$$

et $\vec{M}$ ( ou $\vec{M}_0$ à l'équilibre) est un vecteur fixe dans le système d'axe en rotation (fig.1.3b)

1.1.3. Expérience R.M.N.

L'expérience R.M.N. consiste à appliquer, perpendiculairement à $\vec{H}_0$, un champ de radiofréquence $\vec{H}_1$ caractérisé par une vitesse angulaire $\omega_1$. Le champ efficace dans le référenciel tournant à $\omega_1$ est donné par :

$$\vec{H}_e = (\vec{H}_0 + \frac{\vec{\omega}_1}{\gamma}) + \vec{H}_1 \qquad (1.5)$$

Lorsque le système d'axe tourne à la fréquence de Larmor $\omega_1 = \omega_0$, le terme $\vec{H}_0 + \frac{\vec{\omega}_1}{\gamma}$ devient nul (éq.1.4.) et le champ efficace à la résonance est $\vec{H}_e = \vec{H}_1$ c'est à dire que $\vec{M}$ n'est soumis qu'à l'action de $\vec{H}_1$.
L'équation (1.3.) devient :

$$(\frac{d\vec{M}}{dt})_{rot} = \gamma \vec{M} \wedge \vec{H}_1 \qquad (1.6)$$

Puisque le système d'axe et $\vec{H}_1$ tournent à la même vitesse, on peut aligner $\vec{H}_1$ à l'axe x' qui devient ainsi l'axe de l'émetteur de radio-fréquence (fig.1.3c).

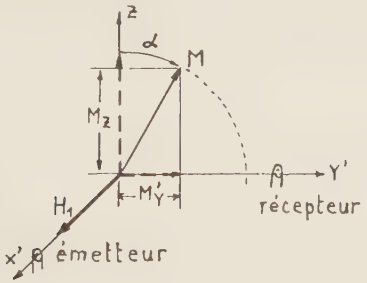



figure 1.3c

L'expression (1.6) montre qu'à la résonance, le vecteur de magnétisation macroscopique $\vec{M}$ (ou $\vec{M}_0$ à l'équilibre) précesse autour du champ de radiofréquence $\vec{H}_1$ donc autour de x'. Ce mouvement équivaut à une rotation de ce vecteur dans le plan y,z. Dans ce plan, $\vec{M}$ est défini par ses deux projections sur les axes y', et z, soit respectivement les composantes de magnétisation My' et Mz.
Le signal détecté dans les spectromètres R.M.N. est la composante My', le récepteur étant placé suivant cet axe. Si, comme en R.M.N. pulsée, le champ r.f. n'est appliqué que pendant un temps très court $t_p$, $\vec{M}$ ne tourne que d'un angle $\alpha$ donné par:

$$\alpha = \omega_1 \cdot t_p = \gamma \cdot H_1 \cdot t_p \qquad (1.7)$$

$\gamma \cdot H_1$ représente l'intensité du champ de radiofréquence appliqué. De même que $t_p$, c'est un paramètre ajustable expérimentalement.

1.1.4. La relaxation.

Le champ de radiofréquence $\vec{H}_1$ détruit l'équilibre thermique de l'assemblée de spins. La figure 1.3c montre par exemple qu'à la résonance, la magnétisation parallèle à $\vec{H}_0$ décroit de sa valeur d'équilibre $M_0$ à la valeur $M_z$ du fait de la perturbation engendrée par $\vec{H}_1$. Sitôt après la résonance, l'équilibre des spins nucléaires entre eux et avec le réseau tend à se rétablir selon divers processus dits de relaxation.

Par la relaxation spin-réseau, la magnétisation parallèle à $H_0$ augmente vers sa valeur d'équilibre $M_0$. Ce processus est aussi appelé relaxation longitudinale (Fig. 1.4: f à g ). Lors de la relaxation spin-spin, les vecteurs moments magnétiques individuels $\vec{\mu}$ perdent peu à peu leur cohérence de phase et la valeur de la composante de magnétisation $M_y'$ tend vers zéro. Ce processus est également appelé relaxation transversale : (Fig. 1.4: c à e).

Bloch {6} a admis que les relaxations longitudinale et transversale suivent une loi cinétique de premier ordre. L'augmentation de $M_z$ à $M_0$ et la diminution de $M_y'$ vers zéro s'expriment alors par :

$$\frac{dM_z}{dt} = -\frac{M_z - M_0}{T_1} \qquad (1.8)$$

$$\frac{dM_y'}{dt} = -\frac{M_y'}{T_2} \qquad (1.9)$$

où $T_1$ et $T_2$ sont respectivement les temps de relaxation spin-réseau et temps de relaxation spin-spin.

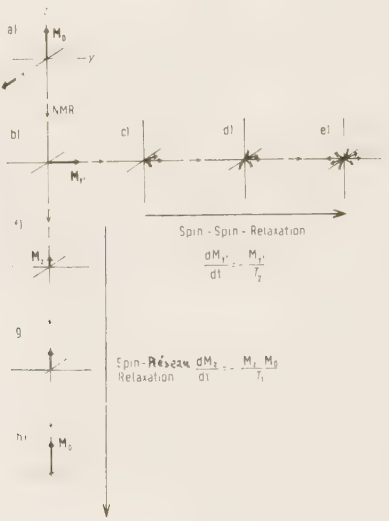



figure 1.4

1.1.5 Observation des signaux.

1.1.5.A. R.M.N.C.W.

La méthode de détection des signaux R.M.N. en onde continue (continuous wave:C.W.) consiste à placer l'échantillon dans un champ magnétique statique $\vec{H}_0$ de force constante et à l'irradier avec un champ de radiofréquence $\vec{H}_1$ de faible amplitude oscillant à une fréquence de valeur discrète. On fait varier continuellement cette fréquence jusqu'à ce que la résonance se produise et se traduise sur le spectre par une raie d'absorption.

Pour ce type d'expérience, le comportement des composantes de magnétisation $M_x$, $M_y$ et $M_z$ dans le système d'axe référentiel fixe est décrit par les équations phénoménologiques de Bloch {6}. Dans des conditions de non saturation ( le passage d'un spin d'un état d'énergie inférieur à un état d'énergie supérieur sous l'effet du champ $\vec{H}_1$ est largement compensé par le passage inverse du fait de la relaxation), ces équations permettent d'assimiler la forme de la raie R.M.N. d'absorption à une courbe de Lorentz de largeur a mi-hauteur égale à $1/\pi T_2$ (en Hz) dont l'expression est (pour une courbe normalisée) :

$$f(\nu) = \frac{2T_2}{1+4\pi^2 (\nu-\nu_0)^2 T_2^2} \qquad (1.10)$$

1.1.5.B. R.M.N.P.F.T.

Le développement de la résonance magnétique nucléaire de noyaux autres que le proton est lié à l'application d'une nouvelle technique de mesure des signaux R.M.N. dite " pulsée en transformée de Fourier " : P.F.T. {12 à 16}.

La technique pulsée se différencie de la méthode en onde continue par le fait que les noyaux de l'échantillon placé dans le champ magnétique sont tous irradiés simultanément par un champ de radiofréquence très intense seulement pendant un temps très court. La réponse du système à une telle irradiation (ou pulsation), donc le signal reçu, est un interférogramme qui contient toutes les fréquences R.M.N. d'une région présélectionnée par le générateur d'impulsion. Cet interférogramme est appelé signal de précession libre (free induction decay : F.I.D.).

Lowe et Norberg {17} ont montré que le F.I.D. obtenu par R.M.N. pulsée g(t) et le signal d'absorbtion obtenu par R.M.N.C.W. f(ν) sont transformées de Fourier l'un de l'autre et sont liés par la relation :

$$f(\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} g(t) \exp(-2\pi i \nu t)\, dt \qquad (1.11)$$

En pratique la transformation du F.I.D. en un spectre habituel de R.M.N. fonction de la fréquence est faite par un ordinateur. La transformée de Fourier d'une exponentielle étant une fonction lorentzienne, les raies R.M.N.P.F.T. sont, comme en R.M.N.C.W., des courbes de Lorentz. Les conditions d'équivalence R.M.N.P.F.T. - R.M.N.C.W. ont été décrites par Ernst et coll. {18}. Un des avantages de la R.M.N.P.F.T. réside dans le fait que le temps requis pour obtenir les informations est considérablement réduit par rapport à la R.M.N.C.W. En conséquence, pour un temps donné, un nombre de balayages N beaucoup plus important pourra être réalisé. Comme après accumulation une augmentation du rapport signal/bruit proportionnelle à $\sqrt{N}$ est obtenue, l'utilité de cette technique appliquée à des noyaux plus pauvres à la détection que le proton est évidente.
Il faut noter cependant que le gain de sensibilité obtenu par mode Fourier est limité lorsque les temps de relaxation des noyaux étudiés sont longs où lorsque ses raies R.M.N. sont larges {16}. L'application pratique de ces restrictions à la R.M.N. de l'oxygène 17 sera traitée dans la partie expérimentale.

## 1.2. Déplacements chimiques.

### 1.2.1. Propriétés de molécules dans un champ magnétique.

L'expérience R.M.N. est une mesure particulière du comportement d'un noyau placé dans un champ magnétique. Comme un noyau n'est jamais isolé mais fait partie d'une molécule, le champ magnétique à l'emplacement de ce noyau dépend de la répartition des électrons environnants et des noyaux voisins du système.

Un champ magnétique agit sur les électrons d'une molécule en les déplaçant. Ce mouvement électronique crée un flux intramoléculaire de courant qui est la source de phénomènes qui apparaissent à la fois dans les équations macroscopiques de l'électromagnétisme classique par le biais des susceptibilités magnétiques et dans certaines propriétés observées en R.M.N. telles que les déplacements chimiques.

#### 1.2.1.A. Susceptibilités magnétiques.

En accord avec les équations classiques de l'électromagnétisme, l'induction magnétique $\vec{B}$ dans une matière est liée au champ magnétique appliqué $\vec{H}$ par la relation :

$$\vec{B} = \vec{H} + 4 \pi \vec{M} \qquad (1.12)$$

où $\vec{M}$ est l'intensité de la magnétisation ou le moment magnétique par unité de volume. Pour une matière isotrope, ce moment magnétique est proportionnel

au champ $\vec{H}$ :

$$\vec{M} = \chi_v \vec{H} \qquad (1.13)$$

$\chi_v$ est la susceptibilité magnétique par unité de volume qui ne dépend que de la nature de la matière. $\chi_v$ peut être positive ou négative. Si elle est positive, le moment magnétique induit $\vec{M}$ est colinéaire au champ appliqué et la substance est paramagnétique. Si $\chi_v$ est négative la substance est diamagnétique et le moment magnétique induit s'oppose au champ appliqué. Le paramagnétisme n'est présent que dans des substances possédant des électrons de spins non appariés, alors que le diamagnétisme est universel.

1.2.1.B. Constantes d'écran et déplacements chimiques.

Les courants électroniques créés par le champ magnétique produisent également un champ magnétique secondaire à l'emplacement d'un noyau A d'une molécule. Ce champ d'écran induit $H^A_{ind}$, appellé aussi champ de blindage, est proportionnel au champ extérieur H et s'exprime par :

$$H^A_{ind} = - \sigma^A \cdot H \qquad (1.14)$$

$\sigma^A$ est la constante d'écran magnétique du noyau A. Le champ total subit par le noyau est alors :

$$H^A = H (1 - \sigma^A) \qquad (1.15)$$

Pour une molécule sans symétrie particulière, les champs induits à la position nucléaire ne sont pas parallèles au champ primaire et dépendent de l'orientation de la molécule. Les constantes d'écran sont alors représentées par des tenseurs. Ces tenseurs sont définis par les directions de leurs axes principaux et par les valeurs de leurs composantes principales : $\sigma^A_{xx}$, $\sigma^A_{yy}$, $\sigma^A_{zz}$. Dans les liquides où les molécules se réorientent rapidement, seule la trace de ce tenseur $\sigma^A = 1/3 (\sigma^A_{xx} + \sigma^A_{yy} + \sigma^A_{zz})$ est mesurée.

Des noyaux de même nature placés dans des environnements électroniques distincts ont des constantes d'écran de valeur différente. Contrairement à ce que nous indique l'équation de Larmor, tous les noyaux d'un même isotope ne résonnent donc pas à la même fréquence mais sont légèrement déplacés dans l'échelle des fréquences. Il est habituel d'exprimer ces variations par un déplacement chimique $\delta$ défini par :

$$\delta = \sigma^A - \sigma_{réf} \qquad (1.16)$$

où $\sigma^A$ est la constante d'écran magnétique pour le noyau d'intérêt.

$\sigma_{réf.}$ est la constante d'écran magnétique pour le même type de noyau dans un composé de référence.

Pople {19,20} a montré que du fait de leur origine commune (les courants électroniques induits), la susceptibilité diamagnétique et les constantes d'écran sont liées par une même théorie. Nous verrons par la suite que le vocabulaire utilisé pour caractériser les constantes d'écran a subi cette influence puisqu'on parlera de constante d'écran para-ou diamagnétique selon le sens du champ magnétique secondaire qu'elles caractérisent.

1.2.2 Factorisation de $\sigma$ en contributions locales.

La plupart des tentatives de calcul théorique de constantes d'écran (donc de déplacements chimiques) sont basées sur une équation générale de mécanique quantique développée par Ramsey {21,22} selon une méthode de perturbation de second ordre.

En suivant ce formalisme, Saika et Slichter {23} ont suggéré les premiers une approche traitant la constante d'écran totale d'un atome comme une somme de contributions locales :

$$\sigma = \sigma_d + \sigma_p + \sigma' \qquad (1.17)$$

$\sigma_d$ est le terme diamagnétique. L'action du champ magnétique sur un noyau isolé possédant une répartition électronique sphérique est de superposer au mouvement du système dans son ensemble un mouvement de précession des électrons autour de la direction du champ magnétique. Ces mouvements électroniques créent des courants induits dits de Langevin qui donnent naissance à un champ magnétique secondaire du type diamagnétique à l'emplacement du noyau.

$\sigma_p$ est le terme paramagnétique. Pour un atome dans une molécule, les courants électroniques induits par le champ magnétique extérieur ne circulent pas librement à cause de la présence de champs électriques produits par les autres atomes de la molécule et leurs électrons. En conséquence, le champ magnétique secondaire à l'emplacement du noyau est réduit par une contribution paramagnétique décrite par $\sigma_p$ appellée aussi contribution paramagnétique de second ordre.

$\sigma'$ est le terme des atomes voisins. Si l'on considère un atome A dans une molécule, les courants induits, issus de la circulation des électrons de tous les atomes B différents de A créent également à l'emplacement de A un champ magnétique secondaire. La constante d'écran locale des atomes voisins $\sigma'$ est introduite pour en tenir compte.

Dans ses premières études de constantes de blindage, Pople {19} utilise le formalisme de Saika et Slichter mais factorise la constante d'écran d'un atome A en une somme de contributions électroniques intra et interatomiques :

$$\sigma^A = \underbrace{\sigma_d^{AA} + \sigma_p^{AA} + \sum_{B \neq A} \sigma^{BA}}_{\text{intraatomique}} + \underbrace{\sigma^A_{deloc}}_{\text{interatomique}} \qquad (1.18)$$

Les deux premiers termes correspondent à $\sigma_d$ et $\sigma_p$ définis par Saika et Slichter.

$\sum_{B \neq A} \sigma^{BA}$ est équivalent à $\sigma'$ lorsque les courants créés par les atomes $B \neq A$ sont localisés à l'emplacement de l'atome A.

$\sigma^A_{deloc}$ est la contribution à $\sigma'$ qui tient compte des courants qui ne peuvent être localisés sur un seul noyau comme les courants d'anneau.

1.2.3. Détermination semi-empirique des constantes d'écran selon le formalisme de Pople.

1.2.3.A. Contributions des atomes voisins à la constante d'écran: $\sigma^A_{déloc}$ et $\sum_{B \neq A} \sigma^{BA}$

a) $\sum_{B \neq A} \sigma^{BA}$ Le blindage d'un noyau A est influencé par l'anisotropie de susceptibilité magnétique des atomes $B \neq A$ de la molécule. Pople {19} a proposé différentes expressions pour le calcul de la constante d'écran décrivant ce phénomène. Lorsque le tenseur décrivant la susceptilibité locale sur l'atome B est de symétrie axiale, $\sigma^{BA}$ est donné par :

$$\sum_{B \neq A} \sigma^{BA} = - \frac{1}{3N} \cdot \sum_{B \neq A} \Delta \chi^B \cdot \frac{(1-3\cos^2\theta)}{R^3_{AB}} \qquad (1.19)$$

où $\Delta\chi^B$ est l'anisotropie de susceptibilité magnétique de B, $\theta$ est l'angle que fait la liaison AB avec l'axe de symétrie, $R_{AB}$ est la distance AB et N le nombre d'Avogadro.

Sur la base de calculs effectués pour des constantes d'écran proton mais appliqués au carbone (transposition possible car $\sigma^{BA}$ ne dépend que de facteurs géométriques), Pople {19} puis Stothers {24} ont montré que cet effet n'excède pas quelques p.p.m. en R.M.N.-$^{13}$C. Cette contribution est donc habituellement négligée dans la recherche des facteurs qui gouvernent les déplacements chimiques du carbone. En accord avec Ditchfield et Ellis {25} , nous admettrons que ceci reste valable pour le blindage des atomes de la seconde rangée du tableau périodique donc pour l'oxygène 17.

Plus récemment, Batchelor et coll. {26,27} ont montré que le blindage d'un noyau A peut également être influencé par un champ électrique associé à la présence de un ou plusieurs groupes dipolaires dans la molécule . Comme précédemment cet effet n'excède pas quelques p.p.m. en R.M.N.-$^{13}$C et la contribution $\sigma^{BA}$ qui le caractérise est faible.

b) $\sigma^A_{deloc}$ La contribution $\sigma^A_{deloc}$ à la constante d'écran atomique totale rend compte des changements de blindage du noyau A dus à des courants d'anneau électroniques moléculaires non localisés. Günther et coll. {28} ont étudié ces courants d'anneau en R.M.N.-$^{13}$C et ont conclu que les effets de

blindage qu'ils provoquent, sont négligeables vis à vis d'autres facteurs influençant plus fortement les déplacements chimiques $^{13}C$ comme la tension des cycles où les déformations angulaires.

Aussi bien en R.M.N.-$^{13}C$ qu'en R.M.N.-$^{1}H$, ces effets de délocalisation n'excèdent pas quelques p.p.m. et nous admettrons par analogie, que leur contribution au blindage total d'un noyau d'oxygène est négligeable.

1.2.3.B. Contribution diamagnétique à la constante d'écran : $\sigma_d^{AA}$

Ce terme est la contribution des courants diamagnétiques du type Langevin des électrons de l'atome A au champ magnétique secondaire créé à l'emplacement du noyau de A.

Pour un atome isolé possédant un environnement électronique sphérique (états s ), c'est la seule contribution. Sa valeur est donnée par la formule de Lamb {29} :

$$\sigma_d^{AA} = \frac{e^2}{3mc^2} \cdot \sum_i \langle r_i^{-1} \rangle \qquad (1.20)$$

e et m sont respectivement la charge et la masse de l'électron.

c est la vitesse de la lumière.

$\langle r_i^{-1} \rangle$ est l'inverse de la distance moyenne de l'électron i au noyau. La somme étant effectuée sur les i électrons de l'atome.

L'importance de cet effet peut être estimée en utilisant des orbitales atomiques de Slater {30} qui permettent d'exprimer $\langle r_i^{-1} \rangle$ en fonction de la " charge nucléaire effective " $Z^*$ de l'atome. Selon ce modèle, Yonezawa et coll {31} montrent que l'équation de Lamb devient :

$$\sigma_d\ (2s,2p) = 4{,}45 \cdot Z^* \qquad (1.21)$$

où $\sigma_d$ (2s, 2p) est la constante d'écran diamagnétique par électron 2s ou 2p.

$Z^*$ peut être calculé d'après les règles de Slater qui donnent une valeur de 3,25 unités de charge pour un électron 2s ou 2p d'un atome de carbone neutre et un écran de 0,35 unité de charge par électron 2s ou 2p supplémentaire. L'augmentation de $\sigma_d^{CC}$ par addition d'un électron 2s ou 2p sur un atome de carbone est alors de 14,5 p.p.m.. Comme la densité électronique varie au plus de 0,3 électron dans les alcanes étudiés par ces auteurs, les 4 à 5 p.p.m. représentant la variation correspondante de $\sigma_d^{CC}$ sont loin d'expliquer les 40 p.p.m. de dispersion des déplacements chimiques $^{13}C$ observés dans cette série.

La valeur de la constante de blindage diamagnétique locale $\sigma_d^{OO}$ sur un atome d'oxygène par électron 2s ou 2p est également donnée par la formule (1.21)

En appliquant les règles de Slater on obtient cette fois $Z^* = 4,55$ unités de charge pour un électron 2s ou 2p d'un atome d'oxygène neutre et toujours un écran de 0,35 unité de charge par électron 2s,2p supplémentaire. L'augmentation de $\sigma_d^{OO}$ par addition d'un électron de ce type correspond donc à environ 20 p.p.m. La gamme des déplacements chimiques $^{17}O$ observés dans les éthers est de 120 p.p.m. et la densité électronique sur l'oxygène varie certainement moins de un électron dans cette série. On peut donc admettre que, comme pour le carbone 13, les variations de $\sigma_d$ sont loin d'expliquer les changements de blindage mesurés en R.M.N.-$^{17}O$.

1.2.3.C. Contribution paramagnétique à la constante d'écran : $\sigma_p^{AA}$

Ce terme tient compte des effets produits par la distribution électronique non sphérique de l'atome A résultant notamment de l'existence d'électrons de valence ou d'électrons dans des états électroniques p. Selon la théorie de perturbation de Ramsey, ces contributions tirent leur origine du mélange de l'état électronique fondamental et des états excités de la molécule par le champ magnétique appliqué.

Selon la théorie LCAO-MO du diamagnétisme développée par Pople et Karplus {19,20,32,33}, la valeur de $\sigma_p^{AA}$ est donnée par :

$$\sigma_p^{AA} = 1/3 \quad (\sigma_p^{AA}xx + \sigma_p^{AA}yy + \sigma_p^{AA}zz) \qquad (1.22)$$

où

$$\sigma_p^{AA}zz = \underbrace{-\frac{e^2\hbar^2}{2m^2c^2}}_{I} \cdot \underbrace{\langle r^{-3}\rangle_{2p}}_{II} \cdot \underbrace{\sum_i^{occ.} \sum_j^{nonocc.} (E_j - E_i)^{-1}}_{III} \cdot \underbrace{\sum_B Q_{zz}^{AB}}_{IV} \qquad (1.23)$$

avec des expressions similaires pour les autres composantes $\sigma_p^{AA}$ xx et $\sigma_p^{AA}$ yy

I) est une constante dont les termes sont définis dans l'expression (1.20) sauf $\hbar$ qui est la constante de Planck divisée par $2\pi$.

II) représente la valeur moyenne de $1/r^3$ où r est la distance entre le noyau et l'électron 2p. Ce terme rend $\sigma_p^{AA}$ dépendant des dimensions des orbitales atomiques 2p puisqu'on peut définir, de façon équivalente, $\langle r\rangle_{2p}$ comme étant le rayon moyen de l'orbitale 2p.

III) Ce terme est relié aux énergies d'excitation de la molécule associées aux transitions i→j entre orbitales moléculaires. Une simplification consiste à substituer les différences $(E_j - E_i)^{-1}$ par un terme semi-empirique $\Delta E^{-1}$ défini comme une énergie d'excitation électronique moyenne :

IV) nécessite les définitions suivantes :

$$Q_{zz}^{AB} = P_{xAxB}\ (2\delta_{AB} - P_{yAyB}) + P_{yAyB}\ (2\delta_{AB} - P_{xAxB}) + 2P_{xAyB}P_{yAxB} \qquad (1.24)$$

avec des expressions similaires pour les autres composantes $Q_{xx}^{AB}$ et $Q_{yy}^{AB}$

où $P_{AB} = 2 \sum_{i}^{occ} c_{Ai}\, c_{Bi}$ (1.25)

et $\delta_{AB} = 1$ si A=B et zéro si A≠B ( delta de Krönecker). (1.26)

Les paramètres **c** sont les coefficients des orbitales atomiques $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ des atomes A et B mises en jeu dans le développement des orbitales moléculaires i,j. Les termes $P_{AB}$ sont donc les éléments matriciels de densité de charge (lorsque A=B, $P_{AA}$) et d'indice de liaison (lorsque A≠B, $P_{AB}$) dans la théorie des orbitales moléculaires LCAO.

Le terme $\sum_{B} Q_{zz}^{AB}$ peut être scindé en deux contributions suivant la nature de B :

$$\sum_{B} Q_{zz}^{AB} = Q_{zz}^{AA} + \sum_{B\neq A} Q_{zz}^{AB} \qquad (1.27)$$

en tenant compte de la relation (1.26 ), de l'orthonormalité des orbitales atomiques et du non recouvrement entre O.A. d'atomes non liés, l'expression (1.24) devient :

$$Q_{zz}^{AA} = 2 - 2\,(P_{xAxA} - 1)\,(P_{yAyA} - 1) + 2P_{xAyA}^{2} \qquad (\delta_{AA} = 1) \qquad (1.28)$$

et $$Q_{zz}^{AB} = -2P_{xAxB}P_{yAyB} + 2P_{xAyB}P_{yAxB} \qquad (\delta_{AB} = 0) \qquad (1.29)$$

Pople à montré que le terme $Q^{AB} = 1/3\,(Q_{zz}^{AB} + Q_{yy}^{AB} + Q_{xx}^{AB})$ n'est différent de zéro que s'il existe à la fois des liaisons σ et π entre A et B. Pour cette raison ce terme est appelé effet de liaisons multiples.

Au vu de ces considérations, l'équation de Karplus et Pople (1.23 ), qui est utilisée dans la plupart des études concernant $\sigma_p$, peut être réécrite :

$$\sigma_p^{AA} = -\frac{e^2\hbar^2}{2m^2c^2} \cdot \langle r^{-3} \rangle_{2p} \cdot \Delta E^{-1} \cdot \left[ Q_{AA} + \sum_{B\neq A} Q_{AB} \right] \qquad (1.30)$$

La contribution dominante de ce terme dans l'interprétation semi-empirique des déplacements chimiques $^{13}C$ est unanimement reconnue et de nombreuses publications s'y réfèrent .{24,34,35}.

Pour l'oxygène 17, en plus des travaux de pionnier de Figgis, Kidd et Nyholm {36,37}, trois groupes de recherche ont utilisé l'hypothèse de la prépondérance de $\sigma_p$ dans leur étude de déplacements chimiques {38,39,40}. Avant de l'appliquer à nos mesures, examinons l'importance des termes mis en jeu dans son expression :

a) $\langle r^{-3}\rangle_{2p}$ : pour une orbitale atomique 2p de Slater, la valeur de $\langle r^{-3}\rangle_{2p}$ est donnée par :

$$\langle r^{-3}\rangle_{2p} = \frac{1}{24}\left(Z^*/a_o\right)^3 \qquad (1.31)$$

où $a_o$ est le rayon atomique de Bohr et $Z^*$ la charge nucléaire effective calculable à partir des règles de Slater {30}. Pour un noyau de carbone, ces dernières conduisent à :

$$Z^*_C = 3{,}25 - 0{,}35\,(\rho_C - 1) \qquad (1.32)$$

où $\rho_C$ est la densité électronique locale sur le carbone dans une liaison considérée. Pour un noyau d'oxygène on obtient avec les mêmes symboles :

$$Z^*_O = 4{,}55 - 0{,}35\,(\rho_O - 1) \qquad (1.33)$$

Le facteur $\langle r^{-3}\rangle_{2p}$ indroduit donc une corrélation entre $\sigma_p^{AA}$ et la densité électronique, ceci du fait que les orbitales 2p mises en jeu dans les liaisons subissent une expansion lorsque la charge électronique de l'atome est augmentée. Ainsi un groupe voisin donneur d'électrons augmente la distance entre le noyau et les électrons 2p et la diminution de $\langle r^{-3}\rangle_{2p}$ réduit la contribution de $\sigma_p$ au blindage total du noyau donc provoque un blindage.

b) $(\Delta E)^{-1}$ : l'appréciation de ce terme est certainement le problème le plus délicat se présentant lors de l'évaluation du blindage d'un noyau. Une petite variation de sa valeur exerce en effet une grande influence sur la prédiction du déplacement chimique. A titre d'exemple, en carbone 13, un changement de 2 eV dans $\Delta E$ provoque le même déplacement chimique (55p.p.m.) qu'une variation de la charge électronique de 0,25 électron. Puisque $\sigma_p^{AA}$ est fonction de $(\Delta E)^{-1}$, une augmentation de $\sigma_p^{AA}$, donc un déblindage dans l'échelle des déplacements chimiques, correspond à une diminution de la valeur de $\Delta E$. Les résonances à champ bas observées en R.M.N.-$^{13}C$ et $^{17}O$ des composés à doubles liaisons par rapport aux composés à liaisons simples peuvent être expliquées en partie sur cette base.
En fait $\Delta E$ se rapporte aux énergies des transitions électroniques $n\rightarrow\pi^*, \pi\rightarrow\pi^*, \sigma\rightarrow\pi^*$ et $\sigma\rightarrow\sigma^*$ et les spectres électroniques sont une bonne approche expérimentale de détermination de l'énergie d'excitation moyenne. Ainsi les variations de $\Delta E$ ont souvent été mises en relation avec celles des longueurs d'onde maximum $\lambda_m$ observées en spectroscopie ultra-violette.
En carbone 13, de nombreux travaux étudient ce type de relation {34}. Les composés carbonylés ont reçu une attention particulière puisque $\lambda_m$ de la transition $n \rightarrow \pi^*$ est facilement mesurable. Ainsi Savitsky et coll. {41} ont établi des relations linéaires entre le déplacement chimique $^{13}C$ et $\lambda_m$ $(n \rightarrow \pi^*)$ d'une série

de cétones linéaires et cycliques, la même tendance ayant été observée qualitativement pour des dérivés acyles {42}. De Jeu {38} étudie également les relations existant entre les déplacements chimiques $^{13}C$ et $^{17}O$ de groupes carbonyle et les énergies de transition $n \rightarrow \pi^*$.

En oxygène 17 d'ailleurs, Figgis et coll. {36} ont aussi montré qu'il existe une relation linéaire entre le déblindage de l'oxygène et l'augmentation de $\lambda_m (n \rightarrow \pi^*)$ pour l'ensemble des composés carbonylés. Le même comportement est noté par Anderson et Mason {40} dans des composés oxygénés et azotés. Cependant des déviations à cette relation ont été mises en évidence par De Jeu {38} dans une série plus restreinte de cétones ainsi que par Sardella et Stothers {39} dans diverses acétophénones substituées. Ces derniers mettent en doute le fait que $\Delta E^{-1}$ soit la contribution dominante dans l'explication des déplacements chimiques $^{17}O$ qu'ils mesurent.

c) $-Q_{AA} + \sum_{B \neq A} Q_{AB}$ : Avec $\langle r^{-3} \rangle_{2p}$, le terme $Q_{AA}$ introduit dans l'expression de $\sigma_p^{AA}$ les densités électroniques locales sur l'atome par l'intermédiaire des éléments matriciels de densité de charge $P_{AA}$ définis précédemment. L'expression (1.23) montre qu'une déficience de charge sur l'atome A, résultant par exemple d'un groupe voisin attracteur d'électrons, correspond à une augmentation du terme $Q_{AA}$ ($P_{AA} < 1$) donc à un accroissement de la contribution paramagnétique $\sigma_p^{AA}$ et à un déblindage dans l'échelle des déplacements chimiques.

En carbone 13, Pople {19,20,32,33} a estimé l'importance de ce terme à partir de la théorie LCAO-MO. Il montre par exemple que les variations de déplacements chimiques dans les alcanes ne dépendent pas de $Q^{CC}$ puisque la valeur de ce paramètre peut être considérée comme constante dans cette série. A l'heure actuelle, les densités de charge sont calculées par des ordinateurs sur la base de méthodes de chimie quantique plus sophistiquées. De nombreuses corrélations du type $\Delta\delta^{13}C = f(\Delta Q)$ entre les variations de déplacement chimique $^{13}C$ et l'excès de charge électronique sur le carbone ont été calculées {34}.

En oxygène 17, on ne peut douter que $Q^{OO}$ exerce une contribution importante dans l'échelle des déplacements chimiques. Nous utiliserons le formalisme de Pople pour évaluer ce terme dans différents composés oxygénés.

La contribution $\sum_{B \neq A} Q_{AB}$ n'intervient, nous l'avons vu, que s'il existe des liaisons multiples entre A et B. Avec $(\Delta E)^{-1}$, ce terme est susceptible d'expliquer les résonances $^{13}C$ et $^{17}O$ à champ bas observées dans les composés possédant des doubles liaisons.

1.2.4. Détermination des constantes d'écran par des méthodes non empiriques.

L'évaluation des constantes d'ecran par des calculs complets de chimie quantique basés sur des modèles de fonction d'onde de champ autocohérent ( modèles S.C.F.) a été développée par plusieurs théoriciens {43,44 } . Le tableau ci-dessous donne quelques valeurs de constantes d'écran absolues calculées par Ditchfield, Pople et coll. {43} ainsi que les déplacements chimiques $^{13}C$ et $^{17}O$ expérimentaux correspondants à titre de comparaison ( en p.p.m.).

| molécule | oxygène | | | | carbone | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $\sigma^d$ | $\sigma^p$ | $\sigma^d + \sigma^p$ | $\delta\,^{17}O_{exp}$ | $\sigma^d$ | $\sigma^p$ | $\sigma^d + \sigma^p$ | $\delta\,^{13}C_{exp}$ |
| $CH_4$ | - | - | - | - | 296,2 | -132,0 | 164,2 | 0 (réf) |
| $H_2O$ | 416,0 | -162,3 | 253,7 | 0 (réf) | - | - | - | - |
| $CH_3OH$ | 442,4 | -184,9 | 257,5 | + 37 | 321,6 | -189,8 | 131,8 | -50,1 |
| *$CH_3$-CHO | 434,3 | -970,7 | -536,4 | -592 | 369,1 | -394 | -25,5 | -202,6 |
| | | | | | *C 322,7 | -167,1 | 155,6 | -31,7 |
| $HCONH_2$ | 435,2 | -658,7 | -223 | -310 | 372,2 | -360,6 | 11,6 | -167,9 |

Pour les deux noyaux, les constantes d'écran totales calculées ($\sigma^d + \sigma^p$) reflètent qualitativement la gamme des déplacements chimiques expérimentaux. Ce tableau confirme également l'hypothèse formulée précédemment selon laquelle, pour l'oxygène et le carbone, la contribution paramagnétique $\sigma^p$ à la constante d'écran totale détermine l'importance du blindage magnétique nucléaire, les variations de la contribution diamagnétique $\sigma^d$ étant faibles pour un même noyau dans différentes molécules.

1.2.5. Corrélations empiriques entre déplacements chimiques et paramètres structuraux.

La complexité des calculs non empiriques de mécanique quantique nécessaires pour rendre compte des variations de déplacements chimiques R.M.N. expérimentaux ainsi que leur inaptitude à décrire de petites différences dans une série donnée ont conduit les chimistes à exprimer les déplacements chimiques plus simplement en termes de paramètres représentatifs de la constitution de la molécule donc en termes de paramètres de substituant de l'atome considéré.

1.2.5.A. Règles d'additivité ou corrélations des paramètres de substituant en R.M.N. $^{13}C$.

De nombreux travaux en R.M.N. du carbone 13 prouvent l'existence de règles d'addi-

tivité ou de corrélations {24,34,35} permettant la prévision du déplacement chimique d'un atome en fonction de la nature, de la position et du nombre de substituants l'environnant. Le succès de la R.M.N.-$^{13}C$ comme technique spectroscopique d'élucidation de structures et dû pour une bonne part à l'application de ces règles. L'utilisation de séries sophistiquées de paramètres de substituant dans les analyses par ordinateur de structures moléculaires est considérée par ailleurs comme une méthode d'avenir {176}.

Les travaux de pionniers de Grant et Paul {45} ont montré que le déplacement chimique d'un carbone d'un alcane quelconque pouvait être calculé à l'aide d'une relation additive simple qui met en jeu 14 paramètres représentatifs des effets de substituant sur ce carbone. Pour une plus grande série de composés, Lindemann et Adams {46} ont établi une relation semblable basée sur 22 paramètres. Plus récemment Mason {47} a montré que, après corrections de la contribution diamagnétique $\sigma^d$ et des atomes voisins $\sigma^{AB}$, les déplacements chimiques des alcanes sont convenablement exprimés par une série de 5 incréments additifs seulement. Ces corrections semblent toutefois arbitraires et en opposition avec les arguments développés précédemment sur la constance de $\sigma^d$ et $\sigma^{AB}$.

Beaucoup d'autres types de composés ont été soumis à une analyse de régression. En relation avec les déplacements chimiques de carbone et d'oxygène mesurés dans cette thèse, les systèmes incrémentaux suivants sont à mettre en évidence :

a) les déplacements chimiques des carbones $sp^2$ des oléfines aliphatiques sont donnés par {48,49}:

$$\delta C_{(k)} = 122{,}1 + \sum_{\ell} n_{k\ell} A_{\ell}^{m} + \text{corr.} \qquad (1.34)$$

où k est la position du carbone $sp^2$ dont on calcule le déplacement chimique.

$n_{k\ell}$ est le nombre de substituants en position $\ell$ par rapport à k.

$A_\ell$ est le paramètre du substituant en position $\ell$.

m spécifie si l'effet de substituant est transmis à travers une liaison $\sigma$ ou $\pi$ ( $A_\ell^\sigma \neq A_\ell^\pi$ )

corr. représente des termes correctifs de non-additivité à appliquer en fonction de la substitution de l'atome k, de la ramification des atomes voisins ou de la disposition géométrique des substituants.

b) Les déplacements chimiques des atomes de carbone des alcools R-OH sont liés à ceux des alcanes $R\text{-}CH_3$ par la relation : {50}

$$\delta C_{(k)}\ \text{alcool} = \delta C_{(k)}\ \text{alcane} + B \qquad (1.35)$$

où k se rapporte à la position, par rapport au groupe OH, du carbone dont on calcule le déplacement chimique.

c) une relation du même type a été établie par Konno et Hikino {51} entre les éthers R'OR et les alcools ROH et R'OH.

1.2.5.8. R.M.N.-$^{17}$O: paramètres de substituant et corrélations avec la R.M.N. d'autres noyaux.

Malgré les travaux de Christ, Diehl, Dahn et coll {8,9} qui laissent apparaître certaines régularités dans l'échelle des déplacements chimiques $^{17}$O des molécules organiques, les paramètres de substituant sur l'atome d'oxygène n'ont jamais été étudiés à cause du manque de précision des mesures R.M.N.-$^{17}$O en onde continue. Des mesures en mode Fourier dans des séries de composés homologues nous permettront de les mettre en évidence et d'établir des lois d'additivité en R.M.N.-$^{17}$O.

Quelques relations liant les blindages d'oxygène à ceux d'autres noyaux ont par contre été examinées. Anderson et Mason {40} étudient la corrélation entre les déplacements chimiques $^{17}$O et $^{14}$N d'une série de composés contenant les deux atomes et De Jeu {38} corrèle les $\delta^{17}$O et $\delta^{13}$C des groupes carbonyle de quelques aldéhydes et cétones aliphatiques. Sardella et Stothers {39} comparent les $\delta^{17}$O d'acétophénones différemment substituées aux $\delta^{13}$C des carbones β-vinyliques de même position dans les styrènes homologues. Nous étudierons également ce type de relation.

1.3. Interactions quadrupolaires nucléaires.

1.3.1. Définitions : moment quadrupolaire, gradient de champ, constante de couplage quadrupolaire.

Etant donné que le noyau atomique est de dimension finie, sa charge n'est pas ponctuelle mais répartie sur une surface. La distribution est de symétrie sphérique pour un noyau de spin I = 1/2. Un noyau de spin I ⩾ 1 possède un moment quadrupolaire électrique eQ traduisant le caractère ellipsoïdal anisotrope de cette répartition de charge {52,53}. Le moment quadrupolaire est colinéaire au moment magnétique dipolaire nucléaire, c'est une constante caractéristique de chaque noyau de spin I ⩾ 1. Pour l'oxygène 17, plusieurs déterminations existent {54à58}. La valeur généralement acceptée est {58} : $eQ = -0{,}0263 \cdot 10^{-24}$ u.e.s·cm$^2$.

Un quadrupole ne s'oriente pas dans un champ électrique uniforme mais dans un gradient de champ. Or la distribution électronique au voisinage du noyau d'un atome donné d'une molécule n'est pas de symétrie suffisante pour éviter la création d'un tel gradient de champ électrique eq à la position de ce noyau. Ce gradient est représenté par un tenseur d'ordre 2 dans un système d'axe quelconque.

Il est cependant toujours possible de choisir un système d'axes tel que le tenseur soit diagonal et que les termes $eq_{ij}$ soient nuls pour $i \neq j$. En choisissant de plus ces axes x,y,et z de telle façon que $|eq_{zz}| > |eq_{yy}| > |eq_{xx}|$ et en appliquant la loi du Laplacien de potentiel électrique de Poisson : $eq_{xx} + eq_{yy} + eq_{zz} = 0$ , le gradient de champ peut être défini par sa composante principale $eq_z = eq_{zz}$ et par le paramètre d'asymétrie :

$$\eta = \frac{eq_{xx} - eq_{yy}}{eq_{zz}} \quad \text{où} \quad 0 \leq \eta \leq 1. \tag{1.36}$$

Pour $\eta = 0$ l'environnement du noyau à la symétrie axiale ($eq_{xx} = eq_{yy}$).
Pour un environnement de symétrie cubique les trois composantes du gradient de champ sont nulles.
L'interaction quadrupolaire est caractérisée par l'énergie d'interaction entre le moment quadrupolaire eQ et le gradient de champ électrique. Dans le cas général, l'hamiltonien d'interaction quadrupolaire est : {52,53} :

$$H_Q = \frac{e^2qQ}{4I(2I-1)} \left[ 3 I_z^2 - I(I+1) + \frac{1}{2}\eta (I_+^2 + I_-^2) \right] \quad \text{avec } I_\pm = I_x \pm iI_y \tag{1.37}$$

$e^2qQ$ est la constante de couplage quadrupolaire en erg. Dans la littérature elle est souvent exprimée par $e^2qQ/h$ en Hz. Cette constante est définie par ses composantes $e^2q_xQ/h$, $e^2q_yQ/h$ et $e^2q_zQ/h$ suivant les trois axes principaux du gradient de champ. On la décrit également par la plus grande des trois composantes (nommée alors constante de couplage quadrupolaire : C.C.Q.) et par le paramètre d' asymétrie.
La C.C.Q. est mesurable par des méthodes spectroscopiques car l'existence d'un gradient de champ au voisinage du noyau quadrupolaire lève la dégénérescence des niveaux d'énergie quantifiés par $I_z$ et il est possible de provoquer des transitions entre ces niveaux. Pour les molécules, les principales méthodes de mesures directes sont la spectroscopie de micro-onde (pour les gaz), la résonance quadrupolaire nucléaire et la R.M.N. des solides ou la R.M.N. dans les solutions nématiques. Nous déterminerons également des valeurs de C.C.Q. par des méthodes de mesures indirectes de R.M.N. en phase liquide.
Le moment quadrupolaire eQ étant une constante du noyau, la connaissance de la C.C.Q. donne le gradient de champ électrique au voisinage du noyau. Cette donnée est intéressante car elle permet de remonter jusqu'à la répartition électronique dans la molécule à condition que l'on sache exprimer le gradient de champ en fonction de la distribution électronique.

1.3.2. Calcul des gradients de champ.

1.3.2.A. Les différentes méthodes.

Le gradient de champ total au niveau d'un noyau quadrupolaire $\alpha$ s'exprime par :

$$q^{\alpha} = q_e^{\alpha} + q_n^{\alpha} \qquad (1.38)$$

la partie $q_n^{\alpha}$ est calculable à partir de la géométrie de la molécule et de la charge des différents atomes qui la composent. La partie électronique $q_e^{\alpha}$ est bien sûr la plus délicate à déterminer mais du fait de la puissance des ordinateurs actuels, des calculs complets selon des méthodes non empiriques ont été effectués, pour $\alpha = {}^{17}O$ par exemple, dans des molécules comme $O_2$ {59} ou $H_3O^+$ {60} . Les méthodes semi-empiriques ont cependant précédés ces méthodes non empiriques car les moyens de calcul exigés sont beaucoup plus réduits. Elles dérivent toutes de l'approximation de Townes et Dailey {61} selon laquelle le gradient de champ à l'emplacement d'un noyau quadrupolaire dépend uniquement de la distribution des électrons de valence autour de ce noyau. Ces méthodes ont été largement utilisées pour interpréter les propriétés quadrupolaires (C.C.Q. et paramètre d'asymétrie) de noyaux comme le chlore 35 {61} ou comme l'azote 14 {52,61à63} en termes d'effets inductifs et mésomères, d'hyperconjugaison, d'électronégativité etc...
L'application de la théorie de Townes et Dailey à l'oxygène 17 est à l'heure actuelle inexistante du fait de la difficulté de détermination expérimentale des interactions quadrupolaires de cet isotope (associée à sa basse abondance isotopique naturelle). Dans ce travail, l'examen de cette théorie nous permettra de calculer divers paramètres (densités électroniques, paramètres d'asymétrie) de composés oxygénés dont nous avons mesuré indirectement les constantes de couplage quadrupolaire. Nous l'appliquerons également à des molécules pour lesquelles il existe une détermination expérimentale de l'interaction quadrupolaire afin de fixer la valeur du gradient de champ $eq_p$ créé par un électron d'une orbitale 2p de l'oxygène dans la direction de cette orbitale.

1.3.2.B. Théorie de Townes et Dailey appliquée aux molécules oxygénées.

Dans la description d'une molécule à partir de liaisons localisées, les quatres orbitales hybrides $\Psi_i$ (i = 1 à 4) d'un atome d'oxygène construites à partir des orbitales atomiques $\phi_{2s}$ et $\phi_j$ ($j = 2p_x, 2p_y, 2p_z$) sont de la forme :

$$\Psi_i = c_i\phi_{2s} + \sum_j c_{ij}\phi_j \qquad (1.39)$$

avec $c_i^2 + \sum_j c_{ij}^2 = 1$ et $\sum_{i=1}^{4} c_i^2 = 1$ , $\sum_{i=1}^{4} c_{ij}^2 = 1$

La combinaison de ces 4 orbitales hybrides de l'oxygène et des orbitales hybrides des atomes liés à l'oxygène fournit un jeu de N orbitales moléculaires $\Psi_i$ et $\Psi_i^*$ peuplées de 2,1 ou 0 électron(s). Dans une orbitale moléculaire $\Psi_i$, on considère que seuls $a_i$ électrons appartiennent à l'oxygène.

Le système d'axe définissant le gradient de champ forme un trièdre de référence dans lequel il est également possible de définir les orbitales hybrides. Le calcul des composantes principales du gradient de champ $eq_{xx}$, $eq_{yy}$, $eq_{zz}$ en fonction des coefficients $a_i$ et $c_{ij}$ est développé dans {52,63}. En désignant par $q_j$ (j = x,y,z) les opérateurs gradient de champ selon les directions x,y,et z et par $A_{ij}$ la matrice dont les éléments sont les produits $a_i \cdot c_{ij}^2$ , le gradient de champ dans la direction j est donné par :

$$eq_{jj} = \sum_i |A_{ij}| eq_j \qquad (1.40)$$

avec $eq_x = \begin{vmatrix} 1 \\ -1/2 \\ -1/2 \end{vmatrix} eq_p \qquad eq_y = \begin{vmatrix} -1/2 \\ 1 \\ -1/2 \end{vmatrix} eq_p \qquad eq_z = \begin{vmatrix} -1/2 \\ -1/2 \\ 1 \end{vmatrix} eq_p \qquad (1.41)$

$$A_{ij} = \begin{vmatrix} a_1 c_{1x}^2 & a_1 c_{1y}^2 & a_1 c_{1z}^2 \\ & a_i c_{ij}^2 & \\ a_N c_{Nx}^2 & a_N c_{Ny}^2 & a_N c_{Nz}^2 \end{vmatrix} \qquad (1.42)$$

$eq_{jj}$ est obtenu en unité $eq_p$ définie précédemment. Selon les auteurs $eq_p$ est exprimé en unité atomique u.a. ou en u.e.s . $cm^{-3}$ . Une quantité en dérivant directement est $\chi_p = e^2 q_p Q/h$ (en Hz) qui représente la valeur de l'interaction quadrupolaire due au gradient de champ $eq_p$. Du fait de leur symétrie sphérique, les orbitales du type "s" ne contribuent pas au gradient de champ à la position du noyau et sont négligées dans la théorie de Townes et Dailey.

Une limitation importante de cette théorie est que le résultat du calcul dépend du choix des axes définissant le gradient de champ. Lorsque la symétrie de la molécule est suffisante, ces axes sont cependant déterminés.

## 1.4. Mécanismes de relaxation et dynamique moléculaire.

### 1.4.1. Relation dynamique moléculaire-relaxation, les différents mécanismes.

Les temps de relaxation spin-réseau $T_1$ et spin-spin $T_2$, définis dans l'introduction selon le formalisme de Bloch, permettent de traduire le phénomène de résonance magnétique nucléaire par un certain nombre d'équations mais ne donnent aucune indication sur la nature exacte des mécanismes de relaxation. Lors du processus de relaxation spin-réseau, le réseau agit comme récepteur de l'énergie que les noyaux ont absorbée lorsqu'ils sont irradiés. Un mécanisme couplant les spins nucléaires et le réseau est donc nécessaire pour un transfert efficace. Ce lien spin-réseau est fourni par l'interaction des moments magnétiques nucléaires individuels avec des champs magnétiques fluctuants produits par le réseau à l'emplacement du site nucléaire soumis à la relaxation. Ces champs localisés dépendent de l'orientation des molécules à divers instants, donc de la dynamique de réorientation de ces molécules. Les valeurs expérimentales de $T_1$ sont comprises entre $10^{-4}$ et $10^{3}$ secondes.

Pour un noyau de nombre de spin $I \geq 1$ comme $^{17}O$, les interactions quadrupolaires électriques dominent habituellement la relaxation spin-réseau et les autres mécanismes n'ont pas à être considérés. Ce mécanisme sera étudié plus en détail ultérieurement. Pour les noyaux de spin I = 1/2 comme le carbone 13 plusieurs mécanismes de relaxation peuvent agir par contre simultanément. On en distingue habituellement quatre : les interactions nucléaires dipôle-dipôle, les interactions de spin rotation, d'anisotropie de déplacement chimique et de couplage scalaire. La première de ces contributions, la relaxation spin-réseau dipôle-dipôle est souvent importante dans les molécules organiques contenant des groupements C-H. Son expression théorique ainsi que le moyen de différencier ce mécanisme des autres seront discutés.

Le livre de A. Abragam {53} et les références {64 à 66} ont servi de base à l'établissement de ce chapitre.

### 1.4.2. Fondements théoriques du processus de relaxation.

En moyenne, les interactions entre les spins nucléaires et les champs magnétiques fluctuants $H_{loc}$ créés par le réseau à l'emplacement du noyau sont nulles du fait des mouvements moléculaires rapides de nature aléatoire existant dans les liquides. Cependant, pour deux temps t et $t + \tau$, la mesure statistique de l'évolution dans le temps de ces interactions est donnée par une fonction d'auto-corrélation $G(\tau)$ indépendante de l'origine du temps définie par :

$$G(\tau) = \boldsymbol{H}^{*}_{loc}(t)\,\boldsymbol{H}_{loc}(t+\tau) \approx \overline{\boldsymbol{H}^{*}_{loc}(t)\,\boldsymbol{H}_{loc}(t)}\, e^{-|\tau|/\tau_c} \qquad (1.43)$$

$G(\tau)$ peut être interprété de façon triviale comme étant une mesure de la persistance d'une fluctuation dans le champ magnétique local responsable de la relaxation. La barre signifie qu'on adopte pour $H_{loc}$ une valeur moyenne dans le temps et le signe valeur absolue de $\tau$ provient de la nature irréversible du processus de mouvement du liquide. Cette équation montre que $G(\tau)$ décroit exponentiellement avec une constante caractéristique $\tau_c$ appellée temps de corrélation.

On appelle densité spectrale la fonction $J(\omega)$ transformée de Fourier de la fonction d'auto-corrélation :

$$J(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} G(\tau)\, e^{i\omega\tau} d\tau = \int_{-\infty}^{\infty} \overline{H^*_{loc}(t)\, H_{loc}(t)}\, e^{-|\tau|/\tau_c} e^{i\omega\tau} d\tau \qquad (1.44)$$

l'évaluation de l'intégrale de cette équation conduit à :

$$J(\omega) = \overline{H^*_{loc}(t) H_{loc}(t)} \cdot \frac{2\tau_c}{1+\omega^2\tau_c^2} \qquad (1.45)$$

$J(\omega)$ caractérise l'amplitude de $H_{loc}(t)$ à la fréquence $\omega$ pour un temps de corrélation $\tau_c$ donné.

La probabilité de transition par unité de temps $W_{\alpha\beta}$ d'un état $\alpha$ à un état $\beta$ séparés par une fréquence $\omega_{\alpha\beta}$ est proportionnelle à la densité spectrale :

$$W_{\alpha\beta} = \gamma^2 J(\omega_{\alpha\beta}) \qquad (1.46)$$

ou en termes de fonction d'auto-corrélation :

$$W_{\alpha\beta} = \gamma^2 \int_{-\infty}^{\infty} G_{\alpha\beta}(\tau) e^{-i\omega_{\alpha\beta}\tau} d\tau \qquad (1.47)$$

En appliquant l'évaluation (1.45), la probabilité de transition devient :

$$W_{\alpha\beta} = \gamma^2 \overline{H^*_{loc}(t) H_{loc}(t)} \frac{2\tau_c}{1+\omega^2_{\alpha\beta}\tau_c^2} \qquad (1.48)$$

Pour un spin unique, non couplé avec des spins d'autres noyaux et placé dans un champ magnétique, seuls deux niveaux d'énergie sont présents et le processus de relaxation spin-réseau est lié à $W_{\alpha\beta}$ par :

$$W_{\alpha\beta} = \frac{1}{T_1} \qquad (1.49)$$

La relation entre $T_1$ et les différentes probabilités de transition caractérisant un système de plusieurs spins couplés est beaucoup plus complexe. Dans ce cas, le concept d'un temps de relaxation exponentiel unique et en fait non valable et des paramètres multiples doivent être introduits pour décrire exactement le processus de relaxation.{70}

Pour des molécules de dimension moyenne dont on étudie la relaxation à température ambiante ou au-dessus, les temps de corrélation $\tau_c$ sont de l'ordre de $10^{-10}$s. ou plus courts. Comme $\omega = 1{,}42.10^8$ rad/s (fréquence R.M.N. du $^{13}C$ à 22,6 MHz), on admet que :

$$\omega^2\tau_c^2 << 1 \qquad (1.50)$$

L'équation 1.43 devient alors :

$$W_{\alpha\beta} = 2\gamma^2\overline{H^*_{loc}(t)H_{loc}(t)}\tau_c \qquad (1.51)$$

Si la condition 1.50 est satisfaite, la probabilité de transition $W_{\alpha\beta}$ et l'inverse du temps de relaxation $\frac{1}{T_1}$ ne dépendent que de $\tau_c$ et de $\overline{H^*_{loc}(t)\ H_{loc}(t)}$; ils sont indépendants de la séparation de fréquence entre les divers niveaux d'énergie. Cette condition est appellée condition de rétrécissement extrême. Elle sera toujours vérifiée dans les systèmes moléculaires que nous étudierons.

1.4.3. Relaxation spin-réseau dipôle-dipôle du carbone d'un groupe C-H.

Les interactions de type dipolaire entre noyaux créent dans le système des champs magnétiques locaux instantanés :

$$H_{loc} = \pm\frac{\mu_j}{r_{ij}^3}(3\cos^2\theta_{ij} - 1) \qquad (1.52)$$

où $H_{loc}$ est le champ créé à l'emplacement du noyau i par le noyau j.
$\mu_j$ est le moment dipolaire de j, $r_{ij}$ la distance entre i et j et $\theta_{ij}$ l'angle du vecteur $r_{ij}$ relativement à la direction du champ magnétique appliqué. Par ce processus, des interactions inter et intramoléculaires sont possibles; cependant les premières sont atténuées plus rapidement du fait de la dépendance en $r^{-3}$ et leur contribution sera négligée dans la suite. A cause des mouvements moléculaires dans les liquides, $\theta_{ij}$ fluctue dans le temps.
Pour un groupement C-H (le carbone et le proton directement liés ont des nombres de spin de 1/2), l'expression du temps de relaxation spin-réseau dipôle-dipôle $T_{1,D}$ du carbone est : {53}

$$\frac{1}{T_{1,D}} = \frac{\hbar^2\ \gamma_C^2\ \gamma_H^2}{r_{CH}^6} \cdot \tau_r \qquad (1.53)$$

$r_{CH}$ est la distance internucléaire C-H.
$\gamma_C$ et $\gamma_H$ sont les rapports gyromagnétiques respectivement du carbone et de l'hydrogène.

Cette expression n'est valable que si le système satisfait à la condition de rétrécissement extrême et que la réorientation du vecteur C-H s'effectue selon un modèle de diffusion rotationnelle isotrope caractérisé par un temps de corrélation de réorientation $\tau_r$ unique.

1.4.4. Différentiation du mécanisme de relaxation spin-réseau dipôle-dipôle. Effet Overhauser.

Comme nous l'avons déjà mentionné, plusieurs mécanismes sont susceptibles de contribuer simultanément à la relaxation spin-réseau d'un noyau de nombre de spin I = 1/2 dans une molécule. Dans l'étude du temps de relaxation d'un atome de carbone lié à un proton, la contribution dipôle-dipôle (caractérisée par $T_{1,D}$) à la relaxation nucléaire totale observée (caractérisée par $T_{1,obs}$) est évaluée expérimentalement par une mesure de l'effet Overhauser nucléaire NOE (nuclear Overhauser effect).

Cet effet n'est présent en R.M.N.-$^{13}C$ que lors d'expériences avec découplage des protons dénotées $^{13}C\{^1H\}$. Il est un sous-produit des perturbations créées par le découplage sur les populations des états énergétiques caractérisant les différentes transitions. Ainsi dans les expériences $^{13}C\{^1H\}$, lorsque la relaxation $^{13}C$-$^1H$ dipôle-dipôle est présente, une égalisation partielle ou totale de population des niveaux d'énergie protons a pour effet d'établir un excès de population des spins $^{13}C$ dans le niveau d'énergie le plus bas. On observe alors une augmentation des signaux R.M.N.-$^{13}C$. L'effet Overhauser dépend exclusivement de la relaxation dipôle-dipôle. L'étude détaillée et les applications de cette relation ont été examinées par Kuhlmann, Grant et Harris {67} suivant la théorie générale formulée par Solomon {68}.

Lorsque la condition de rétrécissement extrême est satisfaite, le facteur Overhauser sur le carbone d'un groupement C-H est donné par :

$$NOE = 1/2 \frac{\gamma_H}{\gamma_C} \cdot \frac{T_{1,obs}}{T_{1,D}} = 1,988 \cdot \frac{T_{1,obs}}{T_{1,D}} \qquad (1.54)$$

la valeur maximum de NOE est de 1,988 lorsque $T_{1,obs} = T_{1,D}$. Si d'autres mécanismes contribuent à la relaxation alors: $T_{1,D} > T_{1,obs}$ et la valeur de NOE tend vers zéro. En pratique le facteur Overhauser est mesurable car le rapport des intégrations des signaux $^{13}C$ avec et sans découplage proton nous fournit la valeur 1 + NOE. Selon l'équation (1.54) la contribution dipolaire à la relaxation s'obtient alors par :

$$T_{1,D} = T_{1,obs} \cdot \frac{1,988}{NOE} \qquad (1.55)$$

1.4.5. Mesure de $T_1$ par la méthode d'inversion-récupération.

Différentes méthodes ont été proposées pour mesurer le temps de relaxation spin-réseau {64,69}. Elles sont toutes basées sur le contrôle de la composante de magnétisation $M_z$ en fonction du temps.

La séquence de pulsations de la méthode d'inversion-récupération est $\left[180^o - t - 90^o - T\right]n$. En accord avec le formalisme présenté dans le premier chapitre, la magnétisation $M_z(t) = M_o$ à l'équilibre thermique est inversée de $180^o$ à l'aide d'une pulsation de durée adéquate (équation 1.7). Après un temps t, pendant lequel la relaxation spin-réseau se produit, $M_z(t)$ est renversé de $90^o$ dans l'axe du récepteur. La transformée de Fourier du signal qui en résulte donne un spectre de fréquence "partiellement relaxé" dans lequel l'intensité de chaque pic est proportionnelle à la magnétisation $M_z$ au temps t. En R.M.N.-$^{13}C$, pour obtenir un signal suffisant, il est en général nécessaire de procéder à des accumulations. Dans la méthode d'inversion-récupération on attend une période T assez longue pour permettre la relaxation complète de tous les carbones entre chaque séquence ($180-t-90^o$) répétée n fois pour chaque valeur de t.

La variation de $M_z$ dans le temps est donnée par l'équation de Bloch (1.8) : $dM_z/dt = -(M_z - M_o)/T_1$. En intégrant avec $M_z = -M_o$ à $t = 0$ on obtient :

$$M_z = M_o \cdot \left[1 - 2 \exp(-t/T_1)\right] \qquad (1.56)$$

Sous forme d'intensité A des signaux du spectre partiellement relaxé, cette équation devient :

$$\ln (A_\infty - A_t) = \ln 2A_\infty - t/T_1 \qquad (1.57)$$

dans laquelle $A_t$ est l'intensité du signal R.M.N. au temps t et $A_\infty$ est la valeur limite de $A_t$ pour un très grand intervalle de temps entre les pulsations de $180^o$ et $90^o$. En rapportant sur un graphique $\ln (A_\infty - A_t)$ en fonction de t, l'expression (1.57) montre qu'on obtient une droite. La valeur du temps de relaxation $T_1$ est donnée au signe près par l'inverse de la pente de cette droite.

1.4.6. Relaxation spin-réseau dipôle-dipôle de groupes $CH_2$ et $CH_3$.

Pour un système de plusieurs spins couplés, un temps de relaxation unique n'est pas suffisant pour caractériser l'évolution dans le temps des vecteurs de magnétisation.

Werbelow et Grant {70,71} ont montré que les effets de "relaxation croisée" et de "corrélation croisée" entre les vecteurs internucléaires devaient être pris en considération pour décrire exactement la relaxation spin-réseau dipôle-dipôle du carbone des groupes $CH_2$ et $CH_3$.

Le découplage proton élimine le premier de ces effets mais le second subsiste et influence la détermination expérimentale des temps de relaxation spin-réseau par inversion-récupération car il conduit à une récupération de la magnétisation du carbone de nature biexponentielle. Pour un groupe méthylène, si la condition de rétrécissement extrême n'est pas satisfaite ou si d'autres mécanismes de relaxation sont en compétition avec les interactions dipolaires, l'effet Overhauser déterminé en négligeant les effets de corrélation croisée conduit à une sous-estimation de l'importance relative de la contribution dipolaire (équation 1.55) et le temps de relaxation total calculé dans ces conditions (équation 1.57 ) est également sous-estimé. Les auteurs ont cependant souligné que ces effets d'interférence jouent un rôle négligeable dans le cas d'un groupe méthyle et que les sous-estimations qu'ils entraînent dans le cas du groupe méthylène sont généralement de l'ordre de quelques pour cents seulement.

Lorsque la condition de rétrécissement extrême est satisfaite, en négligeant les effets précédents, en ne tenant compte que des N protons directement liés au carbone, en admettant que tous les vecteurs C-H ont une longueur constante et se réorientent selon un modèle de diffusion rotationnelle isotrope, le temps de relaxation spin-réseau dipôle-dipôle du carbone des groupes $CH_2$ ou $CH_3$ s'exprime (par analogie avec 1.53) par :

$$\frac{1}{T_{1,D}} = \frac{N \hbar^2 \gamma_C^2 \gamma_H^2}{r_{CH}^6} \cdot \tau_r \qquad (1.58)$$

où N = 2 dans le cas de $CH_2$ et N = 3 pour $CH_3$ {53}.

1.4.7. Relaxation quadrupolaire.

Dans les liquides, le gradient de champ électrique eq à l'emplacement d'un noyau se réoriente du fait des mouvements de la molécule. La fluctuation résultante de l'interaction quadrupolaire est à l'origine de la transition entre deux états de spin différents et ainsi de la relaxation quadrupolaire. Ce mécanisme dépend

donc du temps de corrélation de réorientation et l'évaluation des probabilités de transition {53} fournit l'expression des temps de relaxation spin-réseau et spin-spin suivante :

$$\frac{1}{T_{1,q}} = \frac{1}{T_{2,q}} = \frac{3}{40} \frac{(2I+3)}{I^2(2I-1)} \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right) \left(\frac{e^2qQ}{\hbar}\right)^2 \tau_r \qquad (1.59)$$

où I est le nombre de spin du noyau, $\frac{e^2qQ}{\hbar}$ la constante de couplage quadrupolaire et $\eta$ le paramètre d' asymétrie. Cette relation n'est valable que dans l'approximation de rétrécissement extrême. Elle sous-entend de plus que la réorientation de la molécule est isotrope, ce qui se traduit par la présence d'un temps de corrélation de réorientation $\tau_r$ unique et identique à celui qui intervient dans la la relaxation dipôle-dipôle.

Les temps de relaxation quadrupolaire sont généralement courts. Ils sont de l'ordre de $10^{-2}$ à $10^{-4}$ s. pour l'oxygène 17. En conséquence, (principe d'Heisenberg) les raies R.M.N. sont larges ce qui a pour inconvénient de rendre l'observation des signaux plus difficiles. En revanche, le mécanisme quadrupolaire est dominant dans la relaxation des noyaux de spin $I \geqslant 1$ et le problème de la séparation des contributions à la relaxation est éliminé sauf si la symétrie autour du noyau est telle que le gradient de champ électrique est très petit ou nul. Alors $e^2qQ/\hbar = 0$ et d'autres mécanismes contribuent à la relaxation nucléaire. Ce cas ne se présentera cependant pas dans nos mesures de temps de relaxation $^{17}O$.

Pour l'oxygène 17, I = 5/2 et l'équation (1.59) devient :

$$\frac{1}{T_{1,q}} = \frac{1}{T_{2,q}} = \frac{3}{125} \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right) \left(\frac{e^2qQ}{\hbar}\right)^2 \tau_r \qquad (1.60)$$

1.4.8 Mesure de $T_q$.

L'expression (1.60) stipule que lorsque la condition de rétrécissement extrême est satisfaite le temps de relaxation spin-réseau quadrupolaire $T_{1,q}$ est égal au temps de relaxation spin-spin quadrupolaire $T_{2,q}$ :

$$T_{1,q} = T_{2,q} = T_q \qquad (1.61)$$

Nous avons vu dans le chapitre 1.1.5 que la forme de la raie d'absorption R.M.N. est une courbe de Lorentz de largeur à mi-hauteur :

$$\Delta\nu_{\frac{1}{2}} = 1/(\pi T_2) \qquad (1.62)$$

La valeur de $T_q$ s'obtient donc simplement par la mesure de $\Delta\nu_{\frac{1}{2}}$ du signal R.M.N. du noyau quadrupolaire puisque les expressions (1.61)et (1.62) deviennent :

$$T_q = 1/ (\pi\Delta\nu_{\frac{1}{2}}) \qquad (1.63)$$

1.4.9. Modèles de diffusion rotationnelle non isotrope.

Les mouvements moléculaires en solution ne sont pas toujours des mouvements rotationnels purement isotropes de corps rigides. Pour traduire ce phénomène, on exprime les temps de corrélation par un tenseur de diffusion rotationnelle. La forme diagonalisée de ce tenseur permet de définir la diffusion rotationnelle autour de 3 axes principaux choisis dans la molécule. La relation entre chaque composante $D_i$, appelée constante de diffusion rotationnelle, et le $\tau_r$ correspondant pour le mouvement autour de l'axe i considéré est donné par :

$$\tau_{ri} = 1/(6\ D_i) \qquad (1.64)$$

De nombreuses relations entre la relaxation spin-réseau et des mouvements moléculaires anisotropes ou internes spécifiques ont été décrits {64} . Lorsqu'une molécule se réoriente comme un ellipsoïde de symétrie axiale, Woessner et coll. {72,73} ont développé une expression du temps de relaxation spin-réseau dipôle-dipôle $T_{1,D}$ $^{13}C$ en termes de constantes de diffusion rotationnelle autour de l'axe de symétrie de l'ellipsoïde = $D_{//}$ et autour d'un axe perpendiculaire à ce dernier = $D_\perp$:

$$\frac{1}{T_{1,D}} = \sum_{i=1}^{N} \frac{N_i \hbar^2 \gamma_C^2 \gamma_H^2}{r_{CHi}^6} \left[ \frac{\frac{1}{4}(3\cos^2\theta_i - 1)^2}{6D_\perp} + \frac{3\sin^2\theta_i \cos^2\theta_i}{5D_\perp + D_{//}} + \frac{\frac{3}{4}\sin^4\theta_i}{2D_\perp + 4D_{//}} \right] \qquad (1.65)$$

$\theta_i$ est l'angle entre l'axe de symétrie et le vecteur C-H dont on considère l'effet de relaxation dipolaire.

La théorie de diffusion rotationnelle développée par Huntress {74} permet également de calculer le temps de relaxation quadrupolaire dans des cas de réorientation anisotrope :

$$\frac{1}{T_q} = \frac{3}{40} \frac{2I + 3}{I^2(2I - 1)} \left(\frac{e^2qQ}{\hbar}\right)^2 f\ (\Omega, D) \qquad (1.66)$$

où f $(\Omega,D)$ est la fonction décrivant la réorientation. Elle dépend d'une part du tenseur de diffusion rotationnelle D et d'autre part des angles entre les axes diagonalisant ce tenseur et ceux du gradient de champ.

En décrivant les mouvements moléculaires par les constantes de diffusion rotationnelle $D_a$, $D_b$ et $D_c$ dans le système d'axes a,b,c qui diagonalise le tenseur de diffusion, l'expression du temps de relaxation quadrupolaire pour un rotateur asymétrique plan est : {74}

$$\frac{1}{T_q} = \frac{3}{160} \cdot \frac{2I+3}{I^2(2I-1)} \left(\frac{e^2 q_z Q}{\hbar}\right)^2 \cdot \frac{1}{D_r} \left\{ \left[4D_a + (n-1)^2 D_b + (n+1)^2 D_c\right] \cos^2\Phi \right.$$

$$+ \left[4D_b + (n-1)^2 D_a + (n+1)^2 D_c\right] \sin^2\Phi$$

$$\left. - \frac{1}{3} (n-3)^2 \left[(D_a - D_b)^2 / (D_c + D_s)\right] \cos^2\Phi \sin^2\Phi \right\} \qquad (1.67)$$

avec $D_r = 3\,(D_a D_b + D_b D_c + D_c D_a)$

$D_s = \frac{1}{3}(D_a + D_b + D_c)$

$\Phi$: angle entre la direction de la composante principale (axe z) du gradient de champ et l'axe a du tenseur de diffusion.

## 1.5. Constantes de couplage spin-spin.

### 1.5.1. Multiplicité des signaux et constante de couplage spin-spin.

Dans l'expérience R.M.N. les noyaux ne sont pas isolés. Ils sont soumis non seulement à l'action du champ magnétique extérieur mais encore à celle des électrons et noyaux environnants du système. En plus des déplacements chimiques examinés précédemment, cette situation est à l'origine du "splitting", exprimé en terme de constante de couplage spin-spin, des signaux R.M.N.

L'Hamiltonien d'interaction des moments magnétiques de deux noyaux A et X est de la forme :

$$\mathcal{H} = \hbar J_{AX} I_A \cdot I_X \qquad (1.68)$$

où le produit scalaire $I_A \cdot I_X$ des vecteurs spins de chaque atome est multiplié par un nombre $J_{AX}$ appelé constante de couplage spin-spin.

Si la différence de résonance entre le noyau A et le noyau X, $\Delta\delta_{AX}$, est grande ($\Delta\delta_{AX} > 6J_{AX}$), le signal R.M.N. de A, au lieu d'être une raie unique sera divisé en $(2n_X I_X + 1)$ signaux séparés de $J_{AX}$ Hertz, $n_X$ étant le nombre de noyaux X couplés avec A et $I_X$ le nombre de spin de X.

### 1.5.2. Conditions d'observation des couplages.

Pour qu'un couplage spin-spin soit visible dans le signal R.M.N. d'un noyau A couplé à un noyau X, il faut que le système A-X remplisse les conditions suivantes :

a) le temps de relaxation caractérisant l'état de spin du noyau X, $\tau_{relax}$, doit être long par rapport à l'inverse de la constante de couplage. Dans le cas d'un noyau X quadrupolaire, si le gradient de champ autour de ce noyau n'est pas de symétrie suffisante, la relaxation quadrupolaire est très efficace et la durée de

vie des moments magnétiques de X dans un état de spin est très courte. Elle apparait pondérée pour le noyau A et son signal R.M.N. ne montre pas de "splitting" net.

b) La constante de temps, $\tau_{ech}$, décrivant l'échange chimique (s'il existe) entre les noyaux A et X doit être grande par rapport à $1/J_{AX}$.

Les conditions a)et b) peuvent s'exprimer par la relation :

$$\tau_{X\ relax,ech.} > 1/J_{AX} \qquad (1.69)$$

c) L'abondance isotopique de X doit être suffisante pour que la probabilité de présence simultanée de deux isotopes magnétiques A et X dont les spins interagissent soit assez grande pour que l'observation des satellites de couplage soit possible (c'est à dire qu'ils sortent du bruit de fond du spectre R.M.N. de A). Ce point est particulièrement critique si le noyau A est lui-même peu sensible à la détection du fait également d'une basse abondance isotopique naturelle.

d) Il faut que les signaux satellites de couplage ne se superposent pas à la raie principale. Cette situation peut se présenter lorsque la constante de couplage $J_{AX}$ est petite et (ou) lorsque la raie de résonance de A est large. En principe les couplages à travers une liaison $^1J$ sont les plus faciles à observer puisqu'ils sont généralement plus importants que les autres.

### 1.5.3. Constantes de couplage spin-spin J ($^{17}$O-X)

Pour l'oxygène 17, les conditions ci-dessus sont rarement réalisées et les constantes de couplage spin-spin mesurées sont relativement peu nombreuses.

En plus de sa basse abondance isotopique, ce noyau est quadrupolaire et ses raies R.M.N. sont larges. D'autre part, même lorsqu'on peut s'attendre à un couplage fort, le splitting peut être annulé par échange chimique ou relaxation quadrupolaire du noyau voisin (points a) et b)). Les constantes de couplage déterminées expérimentalement entre l'oxygène 17 et des autres noyaux X sont les suivantes :

$^1J$ ($^{17}$O-X) X = $^1$H : ~90 Hz dans des conditions d'échange de protons lent pour $H_2O$, MeOH et EtOH {75à79}

= $^{13}$C: ~20 Hz dans l'acétone (estimation seulement) {80}

= $^{19}$F: 424 Hz dans $O_2F_2$ {81}

= $^{31}$P: compris entre 90 et 200 Hz suivant les composés {82,83}

= $^{35}$Cl: 86 Hz dans $LiClO_4$ {84}

= $^{55}$Mn: 30 Hz dans $NaMnO_4$ {80}

= $^{95}$Mo: 40,3Hz dans $Na_2MoO_4$ {85}

= $^{129}$Xe: 692 Hz dans $XeOF_4$ {86}

$^2J$ ($^{17}$O-X) X = $^{19}$F : 39 Hz dans $CH_3COF$ {87}

1.5.4. Constantes de couplage spin-spin J ($^{13}C$-$^{13}C$).

Malgré la basse abondance isotopique naturelle du carbone 13, la sensibilité de la méthode Fourier est telle que des pics satellites dus aux couplages $^{13}C$-$^{13}C$ deviennent visibles après accumulations sur les spectres R.M.N.-$^{13}C$ de composés non enrichis. Avant l'avènement de cette technique, la mesure de constantes de couplage J ($^{13}C$-$^{13}C$) nécessitait un enrichissement. Vu le prix de ces expériences et l'application récente du mode Fourier, les travaux relatifs à des études systématiques de ces constantes ne sont pas nombreux {88}.

Dans la plupart de ces travaux, les valeurs de $^{1}J$ ($^{13}C$-$^{13}C$) sont mises en relation avec "le pourcentage de caractère s" du carbone dans les orbitales hybrides mises en jeu dans la liaison C-C. Ainsi la constante de couplage $^{1}J$ ($^{13}C$-$^{13}C$) passe de 171,5 Hz dans l'acétylène à 67,6 Hz dans l'éthylène puis à 34,6 Hz dans l'éthane {89}. Les couplages étant très sensibles à la structure électronique de la molécule, il est également possible de relier la valeur du couplage à l'électronégativité d'un substituant {88}.

Les couplages $^{13}C$-$^{13}C$ à travers deux liaisons caractérisés par des constantes de couplage géminal $^{2}J$, sont généralement plus difficiles à observer que les couplages à travers une liaison du fait de leur plus faible importance (point 1.5.2.d)). En conséquence, quelques valeurs seulement de $^{2}J$ ($^{13}C$-$^{13}C$) sont actuellement rapportées {88,90}. Ce manque de données rend l'interprétation de ces valeurs plus délicate malgré que des relations entre $^{2}J_{CC}$, $^{2}J_{CH}$, et $^{2}J_{HH}$ aient été recemment mises en évidence {90}.

1.5.5. Couplages réduits.

Pour faciliter la comparaison des constantes de couplage entre différents noyaux, il est pratique d'introduire une "constante de couplage réduite", indépendante des moments nucléaires de A et X et dépendante uniquement de l'environnement électronique. Cette constante $K_{AX}$ est définie par {91} :

$$K_{AX} = \frac{2\pi}{\hbar \cdot \gamma_A \gamma_X} \cdot J_{AX} \qquad (1.70)$$

où $\gamma_A$ et $\gamma_X$ sont les rapports gyromagnétiques de A et X. $K_{AX}$ est exprimée en $cm^{-3}$.

# DEUXIEME PARTIE : RESULTATS ET DISCUSSION.

## A. PARAMETRES R.M.N. DE COMPOSES CONTENANT LA FONCTION OXYGENEE UNIVALENTE.

### 2.1. Déplacements chimiques $^{17}O$ et $^{13}C$ d'éthers aliphatiques.

#### 2.1.1. Introduction

Nous avons examiné dans le paragraphe 1.2.5. un certain nombre de règles d'additivité ou de corrélations permettant la prévision de déplacements chimiques R.M.N. Dans ce qui suit, nous avons mesuré les déplacements chimiques des carbones et de l'oxygène d'une série étendue d'éthers aliphatiques R-O-R' dans le but de rechercher les corrélations pouvant exister entre ces déplacements chimiques et ceux des carbones des alcanes $R\text{-}CH_2\text{-}R'$. Nous tenterons aussi d'expliquer ces relations en tenant compte des modifications conformationnelles résultant du remplacement du groupe méthylène par l'atome d'oxygène. {92}

En R.M.N. de l'oxygène 17, Christ, Diehl, Schneider et Dahn {9} ont mesuré une centaine de spectres relatifs à diverses fonctions oxygénées et en dépit des limitations expérimentales, la précision des mesures était suffisante pour laisser apparaître certaines régularités : l'oxygène lié par liaison simple résonne à champ plus haut que l'oxygène lié par double liaison. Par contre, le nombre limité de mesures dans une série donnée,de même que la précision insuffisante des mesures,ne permettaient pas une analyse plus fine et le travail présenté dans ce chapitre a également pour but de combler cette lacune pour la famille des éthers aliphatiques.

#### 2.1.2. Résultats.

Les déplacements chimiques ($\delta O$) et largeurs à mi-hauteur ($\Delta\nu_{\frac{1}{2}}$) de l'oxygène de 31 éthers aliphatiques sont reportés dans le tableau 2.1. Les déplacements chimiques des carbones de ces éthers y figurent également (la position de l'atome de carbone par rapport à l'oxygène étant indiquée par les lettres $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ et $\varepsilon$). Les valeurs données entre parenthèses sont les différences de déplacements chimiques entre le carbone $\xi$ ($\xi = \alpha,\beta,\gamma,\delta,\varepsilon$) des éthers R-O-R' et le carbone homologue de l'alcane correspondant $R\text{-}CH_2\text{-}R'$ {45,46}.

Tableau 2.1. : déplacements chimiques de l'oxygène et des carbones des éthers R-O-R'.
Les déplacements chimiques 17O sont exprimés en p.p.m. par rapport au signal de l'eau acidifiée en capillaire externe. Un signe positif indique un déblindage. La précision des mesures, effectuées sauf indication contraire à 25° C, est de 0,5 à 1 p.p.m. selon la largeur de la raie. $\Delta\nu_{\frac{1}{2}}$,exprimée en Hz,est corrigée de l'élargissement provoqué par la multiplication exponentielle du signal de précession libre. Les déplacements chimiques 13-C sont donnés en p.p.m. par rapport au T.M.S. la précision de ces mesures étant de 0,2 p.p.m., les résultats sont en bon accord avec des mesures antérieures {93,94} mais il existe une différence systématique inexplicable de l'ordre de -1 p.p.m. par rapport aux mesures de Konno et Hikino {51}.

| N° | R | R' | δO | $\Delta\nu_{\frac{1}{2}}$ | α | β | γ | autres |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | Me | Me | -52,5 | 30 | 59,7(44,3){93} | | | |
| 2 | Me | | -22,5 | 60 | 57,5(44,5){93} | | | |
| | | Et | | | 67,7(42,8){93} | 14,7(1,6){93} | | |
| 3 | Me | | -28,5 | 75 | 58,3(44,8) | | | |
| | | Pr | | | 74,7(40,6) | 23,2(1,0) | 10,7(-2,8) | |
| 4 | Me | | -2,0 | 62 | 55,6(44,1) | | | |
| | | iPr | | | 72,9(43,0) | 21,8(-0,1) | | |
| 5 | Me | | -28,5 | 90 | 58,3(44,6) | | | |
| | | Bu | | | 72,7(41,0) | 32,2(0,5) | 19,6(-3,1) | 14,0(0,3) |
| 6 | Me | | -30,0 | 88 | 58,5(44,2) | | | |
| | | iBu | | | 80,0(38,1) | 28,7(0,8) | 19,4(-3,3) | |
| 7 | Me | | -8,5 | 82 | 55,9(44,5) | | | |
| | | sBu | | | 78,1(41,3) | 29,2(-0,2)$CH_2$ | 9,7(-1,7) | |
| | | | | | | 18,7(0,0) $CH_3$ | | |
| 8 | Me | | 8,5 | 85 | 48,6(40,1){93} | | | |
| | | tBu | | | 72,1(41,8){93} | 26,7(-2,0){93} | | |
| 9 | Me | | -27,5 | 125 | 58,3(44,6) | | | |
| | | Pe | | | 73,0(41,0) | 29,6(0,6) | 28,6(-3,4) | 22,7(0,1)δ |
| | | | | | | | | 14,0(0,3)ε |
| 10 | Me | | -32,5 | 100 | 59,1(44,0) | | | |
| | | néoPe | | | 83,8(36,5) | 32,1(1,5) | 26,8(-2,7) | |
| 11 | Me | | -16,5 | 105 | 56,3(45,8) | | | |
| | | sPe | | | 83,5(41,1) | 25,8(0,6) | 9,5(-1,0) | |
| 12 | Me | | -29,5 | 150 | 58,3(44,7) | | | |
| | | iPe | | | 71,3(41,6) | 33,8(-0,1) | 25,3(-2,8) | 22,7(0,3) |
| 13 | Me | | -29,5 | 260 | 58,2(44,3) | | | |
| | | néoHex | | | 70,1(43,1) | 43,0(-1,1) | 29,6(-0,5) | 29,9(0,7) |
| 14 | Et | Et | 6,5 | 70 | 65,9(43,7) | 15,4(1,9) | | |
| 15 | Et | | 1,7 | 115 | 66,1(43,4) | 15,3(1,6) | | |
| | | Pr | | | 72,5(40,8) | 23,3(0,6) | 10,7(-3,0) | |
| 16 | Et | | 28,0 | 90 | 63,3(42,5) | 15,7(1,4) | | |
| | | iPr | | | 71,1(43,2) | 22,3(-0,4) | | |

| N° | R | R' | δO | $\Delta\nu_{\frac{1}{2}}$ | α | β | γ | autres |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 17 | Et | | -1,5 | 150 | 66,2(43,6) | 15,4(1,7) | | |
| | | Bu | | | 70,5(41,5) | 32,3(0,3) | 19,7(-2,9) | 14,0(0,3) |
| 18 | Et | | -1,0 | 155 | 66,2(43,2) | 15,2(1,6) | | |
| | | iBu | | | 77,8(38,9) | 28,7(0,6) | 19,5(-2,9) | |
| 19 | Et | | 24,5 | 150 | 63,7(43,5) | 15,7(1,8) | | |
| | | sBu | | | 76,6(42,3) | 29,6(-0,1)$CH_2$ | 9,8(-1,1) | |
| | | | | | | 19,4(0,6) $CH_3$ | | |
| 20 | Et | | 40,5 | 115 | 56,7(38,6) | 16,4(1,3) | | |
| | | tBu | | | 72,2(41,6) | 27,7(-1,8) | | |
| 21 | Et | | 1,5 | 240 | 66,1(43,4) | 15,3(1,7) | | |
| | | Pe | | | 70,9(41,5) | 29,9(0,5) | 28,8(-3,3) | 22,8(0,1)δ |
| | | | | | | | | 14,1(0,5)ε |
| 22 | Et | | -3,5 | 185 | 66,7(43,0) | 15,2(1,3) | | |
| | | néoPe | | | 81,3(37,2) | 32,1(2,0) | 26,9(-2,3) | |
| 23 | Et | | 15,0 | 165 | 64,2(43,2) | 15,8(1,7) | | |
| | | sPe | | | 81,8(41,2) | 26,4(0,8) | 9,7(-0,9) | |
| 24 | Pr | Pr | -3,5 | 170 | 72,7(40,7) | 23,4(0,8) | 10,8(-2,9) | |
| 25 | Pr | | 24,0 | 140 | 69,9(40,2) | 23,8(0,8) | 10,7(-2,9) | |
| | | iPr | | | 71,3(43,2) | 22,3(-0,1) | | |
| 26 | iPr | iPr | 52,5 | 100 | 68,3(42,6) | 23,0(0,3) | | |
| 27 | iPr | | 62,5 | 130 | 63,4(38,1) | 25,3(0,6) | | |
| | | tBu | | | 72,7(41,8) | 28,5(-1,4) | | |
| 28 | Bu | Bu | -7,0a) | 141a) | 70,7(41,3) | 32,3(0,3) | 19,7(-3,0) | 14,0(0,2) |
| 29 | sBu | sBu | 41,5b) | 175b) | 74,5(42,5) | 30,4(-0,1)$CH_2$ | 10,1(-1,0) | |
| | | | | | 74,0(42,1) | 30,0(0,5) | 9,9 | |
| | | | | | | 29,6(-1,1)$CH_3$ | | |
| | | | | | | 20,0(1,9) | | |
| 30 | tBu | tBu | 76,0 | 220 | 73,6(41,2) | 31,8(0,0) | | |
| 31 | iPe | iPe | -7,0a) | 135a) | 69,3(42,3) | 39,9(-0,2) | 25,3(-2,8) | 22,7(0,3) |

a) Valeurs mesurées à 100°C pour affiner les raies.

b) La largeur de raie exclue l'observation de la diastéréotopie de l'oxygène des isomères meso et dl.

Ce tableau montre que pour la série d'éthers observée, la gamme des déplacements chimiques de l'oxygène est supérieure à 120 p.p.m. Un atome de carbone en β de l'oxygène déblinde l'oxygène alors qu'un atome de carbone en γ le blinde. Au delà de cette position les effets exercés sont de faibles déblindages, dont les valeurs sont à la limite de la précision expérimentale. Il existe une bonne corrélation entre les déplacements chimiques $\delta_O$ de l'oxygène des éthers R-O-R' et ceux $\delta_C$ du carbone du groupe méthylène de l'hydrocarbure $R\text{-}CH_2\text{-}R'$ (figure 2.1.). La droite de régression linéaire calculée a pour équation :

$$\delta_O = 2{,}96\ \delta_C - 93{,}6 \qquad (2.1)$$

et le coefficient de corrélation est égal à 0,983. Les points représentatifs des éthers dont l'atome d'oxygène subit plusieurs effets γ de la part d'une chaine alkyle sont systématiquement en-dessous de la droite de corrélation.

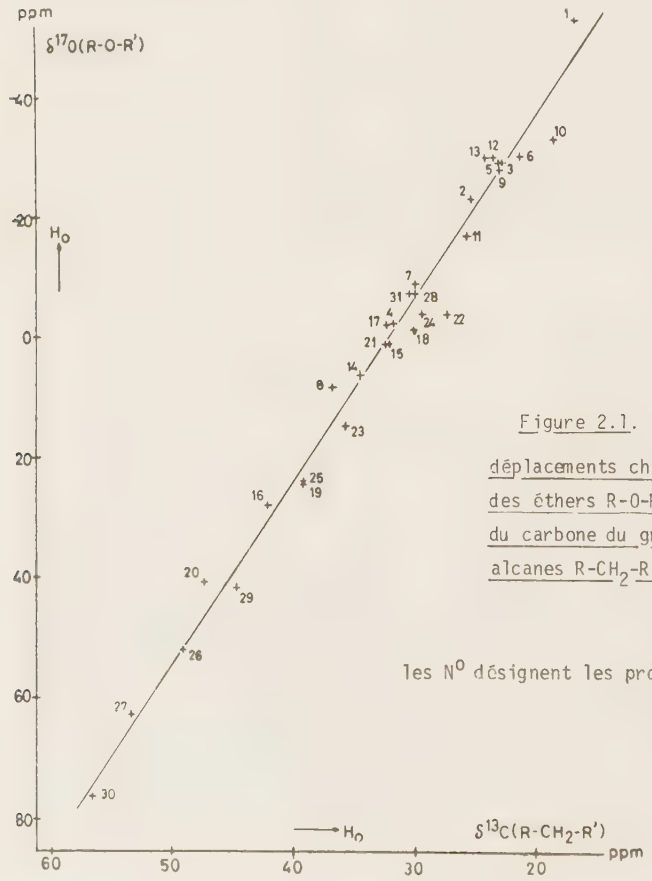



Figure 2.1.

déplacements chimiques de l'oxygène des éthers R-O-R'en fonction de ceux du carbone du groupe méthylène des alcanes $R\text{-}CH_2\text{-}R'$.

les N° désignent les produits (tableau 2.1)

En R.M.N.-$^{13}C$, les essais de corrélation entre les déplacements des éthers et des alcanes correspondants mettent en évidence des valeurs anormales de déplacements chimiques de certains atomes de carbone en $\alpha$ ou $\beta$ de l'oxygène pour les éthers du type R-O-tBu (R = Me,Et, iPr). Pour tous les autres atomes de carbone on peut trouver une loi de corrélation du type :

$$\delta_\xi^{\text{éther}} = a_\xi \, \delta_\xi^{\text{alcane}} + b_\xi \qquad (2.2.)$$

La lettre $\xi$ désigne la position de l'atome de carbone par rapport à celui d'oxygène alors que $a_\xi$ et $b_\xi$ (tableau 2.2.) sont les paramètres de la droite de corrélation calculée pour la position $\xi$. Les droites de corrélation définies par (2.2.) peuvent être utiles à des fins d'attribution de raies en R.M.N.-$^{13}C$ et, si on tient compte de deux termes correctifs $\Delta\alpha$ = -5 p.p.m. et $\Delta\beta$ = -2 p.p.m.(tableau 2.2.) elles sont applicables à tous les éthers aliphatiques.

Tableau 2.2. Paramètres des droites de corrélations liant les déplacements chimiques des atomes de carbone des éthers R-O-R à ceux des alcanes $R\text{-}CH_2\text{-}R$.

$\rho_\xi$ (N) est le coefficient de corrélation calculé pour N points alors que $\sigma_\xi$ est l'écart type. Pour les éthers du type $C_\alpha H\text{-}O\text{-}C'\text{-}(C'_\beta)_3$ il faut appliquer une correction $\Delta\alpha$ = -5 p.p.m. pour $C_\alpha$ et $\Delta\beta$ = -2 p.p.m. pour $C_\beta$

| Position | $a_\xi$ | $b_\xi$ | $\rho_\xi$(N) | $\sigma_\xi$ |
|---|---|---|---|---|
| $\alpha$ | 0,81 | 47,4 | 0,989 (48) | 0,8 |
| $\beta$ | 0,935 | 2,3 | 0,995 (41) | 0,5 |
| $\gamma$ | 0,954 | -1,2 | 0,988 (20) | 0,8 |
| $\delta$ | 1,01 | 0 | 0,999 (8) | 0,17 |

2.1.3. Discussion.

Le remplacement du groupe méthylène de $R\text{-}CH_2\text{-}R'$ par un atome d'oxygène introduit de nouveaux effets inductifs et hyperconjugatifs dans les chaines R et R' et perturbe les effets stériques s'exerçant entre ces chaines {92}. En conséquence, on s'attend à ce que seuls les déplacements chimiques des atomes de carbone $\alpha,\beta,\gamma$ de l'oxygène soient notablement modifiés par rapport à ceux des carbones homologues de l'alcane correspondant. Dans la discussion qui suivra, les symboles, $\alpha'$, $\beta'$, $\gamma'$, $\delta'$, représentent les différences entre les déplacements chimiques des carbones des sites homologues des éthers et des alcanes. Les valeurs en sont données dans le tableau 2.1. Les symboles $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ désignent les effets subis par les atomes de

R-O-R' lors du remplacement d'un atome d'hydrogène par un groupe méthyle.

2.1.3.A. Application du formalisme de Pople.

Il a été établi dans le chapitre 1.2. que les déplacements chimiques $^{13}C$ et $^{17}O$ sont régis par les variations de la contribution paramagnétique au blindage nucléaire total donnée par (expression 1.30) :

$$\sigma_p \cong (\Delta E)^{-1} \cdot \langle r^{-3} \rangle_{2p} \cdot \Sigma Q_{AB}$$

Examinons pour les éthers et les alcanes, l'importance des termes mis en jeu dans cette expression :

a) $\langle r^{-3} \rangle_{2p}$

Pour une orbitale de Slater, l'expression 1.31 indique que le rayon moyen de l'orbitale 2p est inversement proportionnel à la charge nucléaire effective Z*. En admettant que la densité électronique créée par liaison sur l'oxygène ou le carbone soit égale à l'unité, les règles de Slater nous conduisent à des valeurs constantes de Z* = 4,45 et Z* = 3,25 pour l'oxygène et le carbone respectivement (équations 1.32 et 1.33). La valeur du rapport $\langle r^{-3} \rangle_{2pO} / \langle r^{-3} \rangle_{2pC}$ est alors de 2,75.

b) $\Sigma Q_{A-B}$

Les termes $P_{AB}$ de densité de charge et d'indice de liaison des atomes de carbone des alcanes et d'oxygène des éthers ont été calculés par Pople {20}. A partir de ces termes et en négligeant les changements de polarité des liaisons introduites par des substituants alkyles différents sur ces atomes, les valeurs moyennes calculées de $\Sigma Q_{AB}$ (définies dans les équations 1.24 à 1.29) sont constantes. Pour l'oxygène des éthers : $\Sigma Q_O = 5/3$. Pour les carbones des alcanes : $\Sigma Q_C = 2$.

c) $(\Delta E)^{-1}$ :

Les variations de $(\Delta E)^{-1}$ peuvent être estimées à partir des variations de $\lambda_{max}$. $n \rightarrow \sigma^*, \sigma \rightarrow \sigma^*$ des éthers et $\sigma \rightarrow \sigma^*$ des alcanes. Aussi bien dans le cas des éthers {95} que dans celui des alcanes {47}, les quelques résultats expérimentaux connus semblent indiquer une augmentation de $\lambda_{max}$ par addition de substituants β. En conséquence, l'incrément de déplacement chimique sera proportionnel au produit $\delta\Delta E^{-1} \cdot \langle r^{-3} \rangle_{2p} \cdot \Sigma Q_{AB}$ aussi bien pour $^{13}C$ des alcanes que $^{17}O$ des éthers. En admettant que $\delta\Delta E^{-1}$ des alcanes et des éthers soient voisins, la pente de la droite corrélant les effets β-$^{17}O$ aux effets β-$^{13}C$ doit être proche du rapport :

$$\frac{\langle r^{-3} \rangle_{2pO} \cdot \Sigma Q_O}{\langle r^{-3} \rangle_{2pC} \cdot \Sigma Q_C} = 2,75 \cdot \frac{5/3}{2} = 2,3$$

Le rapport expérimental égal à 2,96 (équation 2.1.) est en bon accord avec cette prévision au vu des approximations faites.
Ainsi les effets β seraient dus avant tout à une variation du terme $\Delta E^{-1}$ et la gamme élevée des $\delta$-$^{17}O$ des éthers par comparaison aux $\delta$-$^{13}C$ des alcanes provient en majeur partie de la valeur de $\langle r^{-3} \rangle_{2pO}$ / $\langle r^{-3} \rangle_{2pC}$.

2.1.3.B. Corrélation $\delta^{13}C$ éther – $\delta^{13}C$ alcane.

Les valeurs des paramètres $b_\alpha$ et $a_\alpha$ de la corrélation (2.2.)(tableau 2.2.) semblent indiquer que l'effet inductif supplémentaire introduit par l'oxygène est en déblindage de 47,4 p.p.m. et que les effets de déblindage α et β excercés par les autres atomes de carbone s'atténuent progressivement.
En fait, en classant les valeurs de α' en fonction de la nature de l'atome de carbone qui le subit, on peut généralement mettre en évidence des valeurs $\alpha'_i$ ( i = 1 à 3) égales à 44,4; 43,1 ou 41,6 pour des carbones primaires; secondaires et tertiaires ou quaternaires. Font exception à cette règle les carbones des éthers présentant l'une des caractéristiques suivantes :

1) l'un des groupes R ou R' est un groupe tertiobutyle. Les répulsions stériques H-H 1-4 plus importantes dans le fragment $C_\alpha$ - O - $C'_\alpha$ - $C'_\beta$ que dans le fragment $C_\alpha$ - $CH_2$ - $C'_\alpha$ - $C'_\beta$ blindent le carbone $C_\alpha$ de $\Delta\alpha'_1$ = -4,5 p.p.m.
2) L'un des groupes R ou R' a un ou plusieurs atomes de carbone en γ de l'oxygène. L'effet α' est réduit de $\Delta\alpha'_2$ = -2 p.p.m. par atome de carbone en γ de l'oxygène.

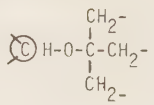
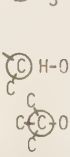
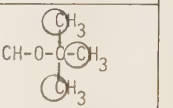
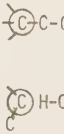
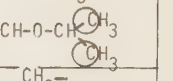
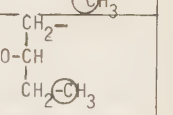
Les paramètres $\alpha'_i$ ainsi définis mesurent alors l'effet inductif de l'atome d'oxygène. Le fait qu'ils ne soient pas rigoureusement constants provient soit d'une légère atténuation d'effets inductifs, soit d'une contribution des déplacements chimiques créée par le champ électrique généré par le dipôle de la molécule {27}. De façon générale il est possible de transformer toutes les droites de corrélation du type(2.2.) en relations multilinéaires du type :

$$\delta_\xi^{\text{éther}} = \delta_\xi^{\text{alcane}} + \xi' + \Sigma\, \Delta\, \xi' \qquad (2.3.)$$

Cette opération exige la définition d'un nombre plus élevé de paramètres(tableau 2.3) et comme on pouvait l'espérer, la qualité de la corrélation s'est légèrement améliorée. L'origine de β' reste mystérieuse {50} et celle de γ' sera discutée plus loin. En définitive, l'avantage essentiel des relations(2.3.) réside dans l'existance d'une relation entre les termes correctifs $\Delta\xi'$ et les interactions stériques existant dans les éthers.

Tableau 2.3. Paramètres des corrélations multilinéaires liant les déplacements chimiques des atomes de carbone des éthers R-O-R' à ceux des alcanes $R-CH_2-R'$.

$\sigma_\varepsilon(N)$ est l'écart type calculé pour N valeurs expérimentales. Lorsqu'une terminaison de liaison n'est pas précisée, l'atome manquant peut être H ou C. L'atome de carbone dont il est question est entouré d'un cercle.

| Position $\sigma_\varepsilon(N)$ | $\xi'$ valeur | $\xi'$ fragment | $\Delta\xi'$ valeur | $\Delta\xi'$ origine | $\Delta\xi'$ fragment |
|---|---|---|---|---|---|
| | 44,4 |  | -4,5 | Répulsion H-H 1-4 |  |
| $\alpha$ 0,65(51) | 43,1 | | | | |
| | 41,6 |  | -2 | Effet $\gamma_{anti}$ | |
| $\beta$ 0,5(44) | 1,6 | | -3 | Répulsion H-H 1-4 |  |
| | 0,6 |  | -1,5 | Répulsion H-H 1-4 |  |
| $\gamma$ 0,6(20) | -3 | | 2 | Compétition O-H 1-4 H-H |  |
| $\delta$ 0,18(8) | 0,3 | | | | |

A titre d'exemple, le calcul du déplacement chimique du carbone tertiaire de l'oxyde d'isopropyle et de tertiobutyle à partir du déplacement chimique du carbone homologue du triméthyl -2,2,4 pentane $\delta CH$(alcane) = 25,3 p.p.m.{46} donne une valeur de :

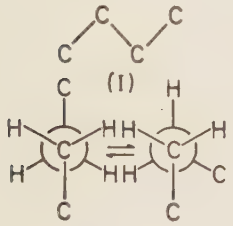
selon la relation (2.2): $\delta CH$ (éther)= 0,81·25,3 + 47,4 -5 = 62,9 p.p.m.

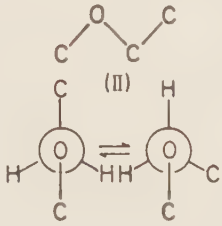
et selon la relation (2.3): $\delta CH$ (éther)= 25,3 + 43,1 -4,5 = 63,9 p.p.m.

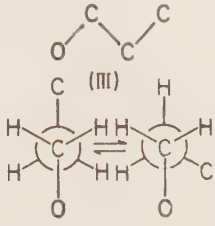
le déplacement chimique expérimental de 63,4 p.p.m. se situe entre ces 2 valeurs.

2.1.3.C. Effets $\gamma$ et applications conformationnelles.

Les termes correctifs des lois d'additivité (2.3.) dépendent des effets $\gamma_g$ (gauche) et $\gamma_a$ (anti) existant dans les fragments du type butane (I), méthoxy-éthane (II) et propyloxy- (III) ainsi que la distribution des conformères dans ces fragments.




Le blindage $\Delta\alpha_1' = -4,5$ p.p.m. valable pour les éthers tertiobutyliques provient du remplacement de deux interactions gauches du type (I) par deux interactions gauches du type (II). En admettant que $\gamma_g = -5,4$ p.p.m. pour (I){96}, on obtient $\gamma_g = -7,6$ pour (II). Puisque le groupe méthyle en $\alpha$ de l'oxygène du méthoxy-éthane est blindé de -2,1 p.p.m. par rapport à ceux de l'oxyde de diméthyle, on calcule que le rapport des populations gauche / anti pour le méthoxy-éthane est égal à 0,28. La préférence conformationnelle anti des liaisons O-$C_\alpha$ des éthers {92} résulte donc d'une répulsion stérique H-H 1-4 de 1,2 Kcal/mole.

Dans le fragment propyloxy- (III) nous désignerons par $\gamma_C^O$ l'effet exercé par l'oxygène sur le carbone et par $\gamma_O^C$ l'effet inverse.

a)En plus de l'effet $\gamma_{Cg}^O$ habituel, un effet $\gamma_{Ca}^O$ de blindage est mis en évidence par Eliel et coll.{97} . Comme le montre le tableau 2.4., dans la série des éthers R-O-R'(R' = iBu, néoPe; R = Me,Et) le résultat net est un blindage du carbone $\gamma$ de l'oxygène compris entre -5,5 et -6,1 p.p.m.

Ce tableau montre également que le blindage $\Delta\alpha_2'$ subi par le carbone en $\alpha$ de l'oxygène augmente avec le nombre d'atomes de carbone en $\gamma$ de l'oxygène. Nous admettrons donc que $\Delta\alpha_2'$ est une conséquence de l'effet $\gamma_{Ca}^O$ et que sa valeur est proportionnelle à la probabilité d'avoir un atome de carbone $\gamma$ antipériplanaire par rapport à l'oxygène. Puisque la probabilité est 1 pour les éthers néopentyliques ($\Delta\alpha_2' = -6,3$), les populations x et y des conformations anti et anti-gauche des liaisons $C_\alpha - C_\beta$ des éthers propyliques et isobutyliques sont :

$$x = 2,4 / 6,3 = 0,38$$

$$y = 4,6 / 6,3 = 0,73$$

Tableau 2.4.

Effets $\gamma_C^O$, $\gamma_O^C$, $\Delta\alpha_2'$ mesurés pour les éthers R-O-R' (R'= Pr, iBu, néoPe).

$$\gamma_C^O = \gamma'(R\text{-}O\text{-}R') + \gamma_C^C \quad (\gamma_C^C = -3, \{46\})$$

$$\gamma_O^C = \delta_O(R\text{-}O\text{-}R') - \delta_O\ (R\text{-}O\text{-}Et)$$

$$\Delta\alpha_2' = \alpha'(-CH_2\text{-}O\text{-}R) - 43{,}1$$

| Produits | $\gamma_C^O$ | $\gamma_O^C$ | $\Delta\alpha_2'$ |
|---|---|---|---|
| R[a]-O-Pr | -5,9 | -5 | -2,4 |
| R[b]-O-iBu | -6,1 | -7,5 | -4,6 |
| R[c]-O-néoPe | -5,5 | -10 | -6,3 |

a) R = Me, Et, Pr

b) R = Me, Et

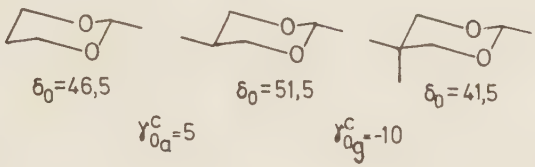
Des études basées sur les constantes de couplage $^3J_{HH}$ avaient déjà mis en évidence cette préférence conformationnelle anti {98}. Ces valeurs de x et y permettent de calculer $\Delta H^O$ = 0,15 ± 0,05 kcal/mole pour l'énergie de répulsion 1-4 entre un doublet électronique de l'oxygène et un atome d'hydrogène.
Etant donné la faible préférence conformationnelle anti de la liaison $C_\alpha$ - $C_\beta$ il est normal que le blindage subi par les carbones en $\gamma$ de l'oxygène soit pratiquement constant car dans tous les cas la valeur de $\gamma_C^O$ est définie par une équation proche de(2.4)qui est valable pour les éthers néopentyliques :

$$\gamma_C^O = 2/3\ \gamma_{Cg}^O + 1/3\ \gamma_{Ca}^O = -5{,}5 \qquad (2.4.)$$

Il n'est donc pas possible de séparer $\gamma_{Cg}^O$ et $\gamma_{Ca}^O$. La connaissance de ces valeurs est primordiale pour les études conformationnelles dans la série des sucres en particulier. Une étude approfondie de $\gamma_{Ca}^O$ reste à faire car les travaux de Eliel et coll. {97} et de Stothers et coll. {98} mettent en évidence, l'un un blindage et l'autre un déblindage pour $\gamma_{Ca}^O$ selon le type de composé considéré.

b) Les effets $\gamma_O^C$ subis par l'oxygène des mêmes éthers propyliques, isobutyliques et néopentyliques sont aussi définis par un système d'équation dépendant des inconnues $\gamma_{Og}^C$, $\gamma_{Oa}^C$ et de x et y. Cependant, ce système d'équation n'admet pas de

solutions compatibles avec les valeurs de $\gamma^{C}_{0a}$ = + 5 et $\gamma^{C}_{0g}$ = -10 mesurées sur la série de dioxannes - 1,3 suivants. {100}




La seule façon de résoudre le système d'équations définissant les $\gamma^{C}_{0}$ est de supposer que pour les éthers isobutyliques et néopentyliques le deuxième effet $\gamma^{C}_{0}$ est moins intense que le premier.

L'énergie d'interaction 1-4 entre un doublet de l'oxygène et un atome d'hydrogène ayant un caractère acide peut être estimée à partir du déplacement chimique $\delta_0$ = -29,5 p.p.m. des oxygènes du diméthoxy-propane. Tenant compte de la préférence conformationnelle anti des liaisons O - $C_\alpha$, seules trois conformations aaaa, agaa, $ag^{\pm}g^{\pm}a$ restent possibles {92}. Pour chaque conformation l'effet $\gamma^{C}_{0}$ est connu, tandis que la population des conformères s'exprime simplement en fonction de l'exponentielle e = exp(ΔH° / RT).

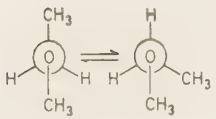
| conformère | aaaa | agaa | $ag^{\pm}g^{\pm}a$ |
|---|---|---|---|
| $\gamma^{C}_{0}$ | $\gamma^{C}_{0a}=5$ | $\frac{1}{2}(\gamma^{C}_{0a} + \gamma^{C}_{0g})=-2,5$ | $\gamma^{C}_{0g}=-10$ |
| population | $\frac{e^2}{e^2+4e+2}$ | $\frac{4e}{e^2+4e+2}$ | $\frac{2}{e^2+4e+2}$ |

La valeur expérimentale $\gamma^{C}_{0}$ = -7 obtenue par comparaison des déplacements chimiques de l'oxygène du diméthoxy-propane et du méthoxy-éthane permet de calculer e = 0,28 soit une énergie d'attraction ΔH° = -0,8 kcal/mole pour les interactions 1-4 entre un doublet de l'oxygène et un hydrogène acide. Ce résultat est en accord avec les conclusions de Dale {92} contenant les groupements dioxa-1,5.

Pour le diméthoxy-éthane ($\delta_0$ = -30 p.p.m.), la conformation selon la liaison C-C dépend de l'interaction entre les doublets de l'oxygène en 1-4. Puisque les effets $\gamma^{O}_{0}$ gauche et anti ne sont pas connus, la méthode précédente n'est pas applicable. La proximité des déplacements chimiques du diméthoxy-éthane et du méthoxy-butane indique toutefois que les effets $\gamma^{O}_{0}$ ne diffèrent pas notablement des effets $\gamma^{C}_{0}$.

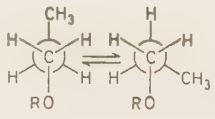
2.1.4. Conclusion

La corrélation linéaire liant les déplacements chimiques de l'oxygène des éthers à ceux du carbone homologue des alcanes correspondants démontre que la gamme élevée des déplacements chimiques de l'oxygène est due avant tout à la contraction des orbitales 2p de l'oxygène. Par ailleurs, l'analyse détaillée des corrélations liant les déplacements chimiques des atomes de carbone des éthers et des alcanes met en évidence l'importance des diverses interactions non liantes 1-4. Les enthalpies standard des divers équilibres conformationnels ainsi que les paramètres R.M.N. des diverses conformations ont pû être déterminés.



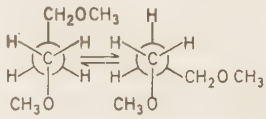
$\Delta H^\circ = 1{,}2$ kcal/mole

$\gamma^c_{C_g} = -7{,}6$ ppm



$\Delta H^\circ = 0{,}15$ kcal/mole

$\gamma^c_{O_a} = 5$ ppm $\quad \gamma^c_{O_g} = -10$ ppm



$\Delta H^\circ = -0{,}8$ kcal/mole

2.2. Constantes de couplage quadrupolaire et dynamique moléculaire d'éthers cycliques.

2.2.1. Introduction.

Seul un nombre limité de constantes de couplage quadrupolaire (C.C.Q.) de l'oxygène a pû être mesuré directement ( eau {132}, formaldéhyde {133}, $O_2$ {134}, CO {135}, OCS {54}, quinones, hydroquinones et xanthène {136}). En particulier, les valeurs de C.C.Q. des éthers aliphatiques sont totalement inconnues. La série des éthers cycliques $(CH_2)_nO$ (n=2,3,4,5,6) se prête bien à une détermination des interactions quadrupolaires par R.M.N. Par rapport aux éthers acycliques cette série à l'avantage de présenter une dynamique moléculaire simplifiée puisque les mouvements internes y sont beaucoup moins importants. Pour les cycles moyens (n=4,5,6), l'absence de tension permet d'espérer l'obtention d'une valeur représentative de la C.C.Q. des éthers aliphatiques. Le cas de l'oxiranne permettra d'estimer quelle est l'influence de la tension du cycle sur la C.C.Q. De même les valeurs que nous obtiendrons pour la série constituée par le dioxanne -1,3, le dioxanne -1,4 et le trioxanne -1,3,5 seront indicatives des effets des interactions entre orbitales {137} sur la C.C.Q.

Ainsi qu'il est exposé dans le paragraphe suivant décrivant la méthode utilisée pour la détermination des C.C.Q, nous serons également en mesure de discuter de l'anisotropie des réorientations de certaines molécules.

2.2.2. Méthode de détermination des C.C.Q. Précision des mesures.

La série de mesures et d'hypothèses conduisant aux valeurs de la C.C.Q. est la suivante :

a) Mesure de $T_1$ par inversion-récupération des atomes de carbone des cycles (méthode: paragraphe 1.4.5, conditions expérimentales : paragraphe 3.5.2)

b) Mesure de l'effet Overhauser NOE de chacun de ces atomes pour séparer la contribution dipolaire $T_{1,D}$ (méthode: paragraphe 1.4.4, conditions expérimentales: paragraphe 3.5.2)

c) Calcul des distances $r_{iC-H}$ entre les divers carbones et les protons qui leur sont liés où qui sont liés au(x) carbone(s) voisin(s) à partir de la géométrie des cycles {138 à 140}. Ces calculs donnent les valeurs moyennes :

$$r_{\underline{C}-\underline{H}} = 1{,}085 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$$

$$r_{\underline{C}-C-\underline{H}} = 2{,}18 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$$

d) Calcul des temps de corrélation de réorientation $\tau_r$ des différents carbones d'après la formule 1.58 (p.28), la valeur des différentes constantes de cette expression étant :

$$h = 6{,}625 \cdot 10^{-27} \text{ erg} \cdot \text{s}$$

$$\gamma H = 2{,}675 \cdot 10^{4} \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{gauss}^{-1}$$

$$\gamma C = 6{,}727 \cdot 10^{3} \text{ " } \text{ " } \text{ "}$$

e) Mesure de $\Delta\nu_{\frac{1}{2}}$, largeur à mi-hauteur de la raie d'oxygène 17. (conditions expérimentales : paragraphe 3.4.3)

f) Correction éventuelle de cette largeur pour tenir compte de couplages $^2J_{O-H}$ (idem : paragraphe 3.4.3)

g) Calcul des temps de relaxation $T_q$ de l'oxygène par la formule 1.63 (p.30).

h) Calcul des paramètres d'asymétrie de l'interaction quadrupolaire dans le cadre de la théorie de Townes et Dailey. (Calcul développé dans la suite.)

i) Calcul de la C.C.Q. d'après l'expression 1.60 (p.29) à l'aide du temps de corrélation déterminé en d). Cette étape suppose soit que les mouvements sont isotropes, soit que les vecteurs C-H et les composantes du gradient de champ se réorientent de la même façon.

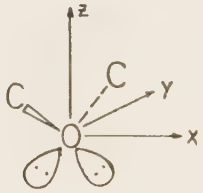
Au vu de cette succession de mesures expérimentales et d'hypothèses, il est clair que la précision de la méthode est nettement inférieure à celle des méthodes directes

de détermination.

On admet généralement que du fait des incertitudes expérimentales et des erreurs systématiques dues aux imperfections de l'appareillage, la précision sur les mesures de $T_1$ est comprise entre 5 et 10 % ({141} et paragraphe 3.5.2). Pour les mêmes raisons, la précision de la mesure de NOE est aussi de l'ordre de 5 à 10 %. L'erreur sur les largeurs à mi-hauteur est prise égale à 5 % (paragraphes 3.4.3). Si l'hypothèse (i) est correcte, il en résulte que les C.C.Q. sont déterminées avec une précision comprise entre 7 et 12 %. La limite de 12 % concerne les valeurs absolues déterminées par cette méthode tandis que la limite de 7 % est valable pour la comparaison des diverses valeurs entre elles car il est raisonnable d'admettre dans ce cas une compensation des erreurs systématiques.

2.2.3. Calcul des paramètres d'asymétrie . (P.A.)

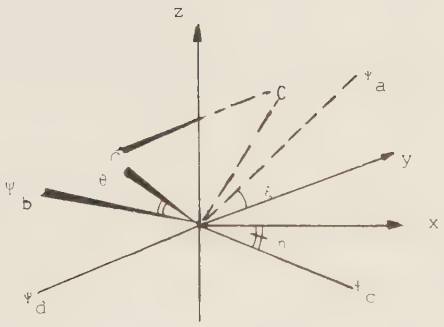
Dans les éthers cycliques, la symétrie locale de l'oxygène est $C_{2v}$ et les directions des composantes principales du gradient de champ suivant les axes x,y,z sont fixées selon le schéma ci-dessous : (les doublets électroniques de l'oxygène sont dans le plan xz et les liaisons C-O dans le plan yz).




Pour obtenir la direction de la plus grande composante, on peut appliquer la théorie de Townes et Dailey (T.D.) présentée dans le chapitre 1.3.2 (p.21).

Pour décrire la structure électronique des cycloparaffines, Coulson et Moffitt {142} ont construit un modèle constitué de liaisons courbes où les orbitales ne sont pas dirigées suivant les axes interatomiques. Les quatres orbitales moléculaires $\Psi_a$,$\Psi_b$, $\Psi_c$,$\Psi_d$ sont rassemblées par paire $\Psi_a$,$\Psi_b$ et $\Psi_c$,$\Psi_d$. Les deux orbitales endocycliques $\Psi_a$ et $\Psi_b$ font un angle $\pi/2 - \zeta$ avec l'axe de symétrie $C_2(z)$ et les deux orbitales exocycliques $\Psi_c$ et $\Psi_d$ un angle de $\pi/2 - \eta$

Pour le cyclopropane par exemple :




En appelant s, Px, Py, Pz, les orbitales de la couche 2 du carbone, les orbitales moléculaires sont :

$$\Psi_a = l\{s + \lambda\ (Py \cos \xi + Pz \sin \xi)\}$$
$$\Psi_b = l\{s + \lambda(-Py \cos \xi + Pz \sin \xi)\}$$
$$\Psi_c = m\{s + \mu\ (Px \cos \eta - Pz \sin \eta)\}$$
$$\Psi_d = m\{s + \mu(-Px \cos \eta - Pz \sin \eta)\}$$

Les relations d'orthogonalité et de normalisation lient les paramètres l,m, $\lambda$,$\mu$,$\eta$, $\xi$ qui peuvent s'exprimer en fonction d'un seul d'entre eux. Coulson et Moffitt recherchent l'angle $\xi$ donnant le recouvrement maximum entre les orbitales dans la série des cycloparaffines.

Les paramètres obtenus sont les suivants :

| | $\xi$ | $\eta$ | $\theta$ | $\lambda$ | $\mu$ |
|---|---|---|---|---|---|
| cyclopropane | $38^o$ | $32^o$ | $22^o$ | 2,03 | 1,51 |
| cyclobutane | $36^o$ | $34^o5$ | $9^o$ | 1,80 | 1,67 |
| cyclopentane | $35^o25$ | $35^o25$ | 0 | 1,73 | 1,73 |

$\theta$ est l'angle entre l'axe interatomique et la direction des orbitales moléculaires

$$l^2 = 1/\ (1 + \lambda^2) \qquad m^2 = 1/\ (1 + \mu^2)$$

la géométrie des éthers cycliques a été déterminée par micro-onde ou diffraction électronique. Pour l'oxiranne, l'oxetanne et le THF, les angles COC respectifs, sont de $61,4^o \pm 1^o$ {138}, $91,9^o \pm 1^o$ {139}, et $111^o \pm 2^o$ {140} et nous admettrons que les paramètres du tableau ci-dessus restent valables pour les hétérocycles oxygénés.

Nous pouvons former les matrices A des carrés des coefficients et des populations électroniques des orbitales permettant de calculer les gradients de champ selon la théorie de T.D. Si les populations électroniques des liaisons endocycliques C-O et des doublets exocycliques de l'oxygène sont respectivement a et b, les matrices A et les composantes du gradient de champ calculées sont données dans le tableau 2.5.

Tableau 2.5 matrices A et composantes du gradient de champ calculées pour l'oxiranne, l'oxetanne et le tétrahydrofuranne selon la théorie de Townes et Dailey.

La méthode de calcul est exposée dans le paragraphe 1.3.2 (p.22)

| | oxiranne | oxetanne | tétrahydrofuranne |
|---|---|---|---|
| matrice A | 0 0,5a 0,305<br>0 0,5a 0,305a<br>0,5b 0 0,195b<br>0,5b 0 0,195b | 0 0,5a 0,264a<br>0 0,5a 0,264a<br>0,5b 0 0,236b<br>0,5b 0 0,236b | 0 0,5a 0,25a<br>0 0,5a 0,25a<br>0,5b 0 0,25b<br>0,5b 0 0,25b |
| composantes du gradient de champ | $eq_x = 0,805(-a+b)eq_p$<br>$eq_y = 0,695(a-b)\ eq_p$<br>$eq_z = 0,11\ (a-b)eq_p$ | $eq_x = 0,764(-a+b)eq_p$<br>$eq_y = 0,736(a-b)\ eq_p$<br>$eq_z = 0,028(a-b)\ eq_p$ | $eq_x = 0,75(-a+b)q_p$<br>$eq_y = 0,75(a-b)q_p$<br>$eq_z = 0$ |

Les calculs indiquent que pour les éthers cycliques n = 2,3 la plus grande composante du gradient de champ est dirigée suivant l'axe x alors que pour les éthers $n \geqslant 4$ les composantes x et y sont égales et la composante z est nulle. A partir de ces données, on calcule les paramètres d'asymétrie définis par la relation 1.3.6 (p.20)

$$\eta = \frac{eq_z - eq_y}{eq_x}$$

2.2.4. Résultats.

Les constantes de couplage quadrupolaire des oxygènes de dix éthers cycliques ainsi que les paramètres nécessaires à leur détermination sont donnés dans le tableau 2.6

Tableau 2.6. : Constantes de couplage quadrupolaire $^{17}O$ d'éthers cycliques et paramètres utilisés pour leur détermination.

Les détails concernant l'obtention des paramètres sont donnés dans le texte. Les déplacements chimiques $^{17}O$ des composés sont aussi assemblés à titre de comparaison avec ceux des éthers aliphatiques du chapitre précédent; ils sont exprimés en p.p.m. par rapport à l'eau acidifiée enrichie à 0,1 At% (tube capillaire). Un signe positif indique un déblindage.

| ETHER CYCLIQUE | $\delta$-$^{17}O$ ppm | $\Delta\nu_{1/2}$ $^{17}O$ exp Hz | $\Delta\nu_{1/2}$ $^{17}O$ cor Hz | $T_1$-$^{13}C$ exp s | NOE exp | $T_{1,D}$- $^{13}C$ s | $\tau_r$ ps | $\eta$ | $\frac{e^2qQ}{h}$ [a] MHz |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | -56 | 27 | 19 | 33,7 | 1,18 | 56,8 | 0,39 | 0,73 | 11,8 |
| | -20,5 | 38 | 35 | 1 25,0<br>2 28,3 | 1,45<br>1,61 | 34,3<br>34,9 | 0,64<br>0,62 | 0,95 | 11,8 |
| | 14 | 47 | 45 | 1 26,0<br>2 27,6 | 1,62<br>1,81 | 31,9<br>30,3 | 0,69<br>0,70 | 1,0 | 12,8 |
| | 5 | 68 | 67 | 1 16,4<br>2 16,7<br>3 17,5 | 2,0<br>2,0<br>2,0 | 16,4<br>16,7<br>17,5 | 1,34<br>1,27<br>1,21 | 1,0 | 11,2 |
| | 0 | 88 | 87 | 1 13,2<br>2 12,9<br>3 12,5 | 2,0<br>2,0<br>2,0 | 13,2<br>12,9<br>12,5 | 1,66<br>1,65<br>1,70 | 1,0 | 11,4 |
| | 30 | 91 | 90 | 1 11,7<br>2 12,7<br>3 11,7 | 1,91<br>2,0<br>2,0 | 12,2<br>12,7<br>11,7 | 1,86<br>1,73<br>1,81 | 1,0 | 1 11,0<br>2 11,4 |
| | -6 | 93 | 92 | 12,2 | 2,0 | 12,2 | 1,80 | 1,0 | 11,3 |
| | 58 | 56 | 55 | 17,0 | 2,0 | 17,0 | 1,33 | 1,0 | 10,1 [b] |
| | 82,5 | 96 | 95 | 1 17,0<br>2 9,6 | 1,91<br>2,0 | 17,7<br>9,6 | 2,40<br>2,25 | 1,0 | 9,9 |
| | -20,5 | 36 | 32 | 1 26,5<br>2 37,7<br>3 22,0 | 1,5<br>2,0 | 35,1<br>50,0<br>22,0 | 0,64<br>0,84 | 0,73 | 1 11,2<br>2 10,4 |

[a] Calculée à partir des $^{13}C$ en $\alpha$ de l'oxygène.

[b] Mesure à T = 74°C ; autres éthers T = 25°C.

Les constatations suivantes s'imposent :

a) Pour les cycles à plus de cinq chaînons, le mécanisme dipolaire est pratiquement le seul à intervenir dans la relaxation des carbones alors que pour des cycles plus petits d'autres mécanismes sont compétitifs.

b) Les temps de corrélation de réorientation sont de l'ordre de la picoseconde, la condition de rétrécissement extrême $\omega^2\tau_r^2 << 1$ est donc valide dans ces systèmes. L'hypothèse d'isotropie des réorientations semble d'autre part bien respectée pour les cycles à 4,5,6,7 chaînons et pour l'oxa-7 norbornane car les différents atomes de carbone d'une même molécule ont des temps de corrélation très voisins. Seules deux anomalies apparaissent dans la liste des $\tau_r$ :

- le temps de corrélation des carbones du tétrahydrofuranne est très proche de celui de l'oxetanne alors qu'on s'attend à ce que sa valeur soit intermédiaire entre celles de l'oxetanne et du tétrahydropyranne.
- Les atomes de carbone du cycle de l'oxyde de propylène ont des temps de corrélation très différents.

c) Aucune des valeurs des C.C.Q. n'est en dehors de la gamme 9,9 - 12,7 MHz calculée à partir des résultats n = 5 et n = 6 avec une marge de 12 %. Il apparaît aussi que les interactions entre orbitales non liantes de l'oxygène à travers l'espace (dioxanne-1,3 , trioxanne) [137] ou par l'intermédiaire des liaisons C-C (dioxanne-1,4) [137] ne modifient pas la C.C.Q.

En réservant le cas des cycles à trois chaînons qui sera discuté plus loin, il est possible de conclure que pour les éthers étudiés ici par extension pour les éthers aliphatiques, la constante de couplage quadrupolaire de l'oxygène doit être de l'ordre de 11,3 ± 1,4 MHz.

d) Concernant les déplacements chimiques de la première colonne et en relation avec ce qui précède, il est intéressant de noter que lorsque les interactions entre orbitales non liantes de l'oxygène à travers l'espace existent, les signaux R.M.N.-$^{17}$O sont déblindés (dioxanne-1,3 ; trioxanne) alors que les interactions par l'intermédiaire des liaisons (dioxanne-1,4) ne modifient pas sensiblement les R.M.N.-$^{17}$O. La réciproque de cette proposition n'est pas vraie car la raie $^{17}$O de l'oxa-7norbornane est déblindée bien que pour des raisons de symétrie, les interactions entre l'orbitale non liante 2p de l'oxygène et les plus hautes orbitales occupées du cycle carboné soient inexistantes. [143]

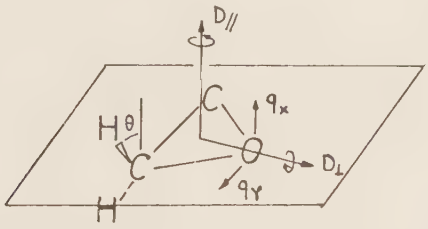
Remarquons enfin que les déplacements chimiques $^{17}$O de l'oxiranne et de l'oxetanne sont très voisins respectivement de ceux de l'oxyde de diméthyle (-52,5 p.p.m.) et du méthoxy-éthane (-22,5 p.p.m.) (tableau 2.1) ce qui semble indiquer que contrairement à ce qui se passe en R.M.N.-$^{13}$C, la tension des cycles a peu d'influence sur la position de résonance $^{17}$O.

2.2.5. Discussion.

L'anomalie concernant les $\tau_r$ du tétrahydrofuranne peut être expliquée en tenant compte des mouvements de pseudo-rotation existant dans les cycles à cinq chaînons {144}. Un mouvement de pseudo-rotation rapide se superposant à un mouvement de réorientation réduit le temps de corrélation des atomes de carbone qui subissent les deux mouvements. De plus comme les liaisons C-H font un angle voisin de $55^{o}$ avec le plan moyen de la molécule alors que les composantes principales du gradient de champ électrique sont l'une dans le plan et l'autre perpendiculaire au plan, le mouvement de pseudo-rotation est moins efficace pour relaxer l'oxygène que pour relaxer le carbone (la composante du gradient de champ dans le plan moyen ne change pas de direction lors du mouvement). Ainsi, même si les réorientations du THF sont isotropes, l'hypothèse (i) du paragraphe 2.2.2. n'est plus vérifiée et la C.C.Q. calculée pour l'oxygène est trop grande.

Des considérations d'anisotropie doivent être invoquées pour expliquer les valeurs calculées pour l'oxiranne et l'oxyde de propylène. Les $\tau_r$ différents des carbones du cycle de l'oxyde de propylène prouvent l'anisotropie des réorientations de cette molécule. La différence entre ces temps est significative et on peut signaler que des valeurs très proches ont été obtenues pour le méthyl-cyclopropane {145}. Cependant tant que l'analyse de cette anisotropie n'a pas été faite il n'est pas possible de conclure quant à la valeur de la C.C.Q.

Par analogie avec la dynamique d'autres molécules comme le benzène {146}, la triazine {147} ou la pyridine {148}, la molécule d'oxiranne elle-même, peut être assimilée à un rotateur symétrique dont l'axe de symétrie est perpendiculaire au plan du cycle. Si on appelle $D_{//}$ et $D_{\perp}$ les constantes de diffusion rotationnelle selon l'axe de symétrie et selon un axe perpendiculaire à l'axe de symétrie (figure ci-dessous) les formules définissant les temps de relaxation $^{13}C$ et $^{17}O$ sont données par 1.65 (p. 30) et 1.67 (p. 31).



Pour $^{13}C$, l'angle $\theta$ entre la direction des liaisons C-H et l'axe de symétrie est égal à $30^{o}$ et (1.65) devient :

$$\frac{1}{T_{1,C}} = K \cdot \left[ \frac{0,3906}{6D_{\perp}} + \frac{0,5625}{5D_{\perp} + D_{//}} + \frac{0,04687}{2D_{\perp} + 4D_{//}} \right] \qquad (2.4.)$$

où $K = \frac{2 \cdot \gamma_H^2 \gamma_C^2 \hbar^2}{r_{CH}^6}$

Pour $^{17}O$, la composante du gradient de champ devant apparaître dans la formule du temps de relaxation est celle qui est située dans le plan de la molécule, soit $eq_y$. Le paramètre d'asymétrie $\eta'$ est alors :

$$\eta' = \frac{3-\eta}{1+\eta} = 1,31$$

où $\eta$ est le paramètre d'asymétrie lorsque $eq_x$ est la composante principale (valeur 0,73 : tableau 2.5). L'angle $\Phi$ est égal à $90^{o}$ et l'expression (1.67) devient :

$$\frac{1}{T_q} = \frac{3}{500} \left( \frac{e^2 q_y Q}{\hbar} \right)^2 \cdot \frac{4,096\, D_{\perp} + 5,336\, D_{//}}{3D_{\perp}(D_{\perp} + 2D_{//})} \qquad (2.5.)$$

Deux hypothèses extrêmes traduisent l'anisotropie des réorientations :

(a) $D_{\perp} >> D_{//}$ : les formules (2.4) et (2.5) se réduisent à :

$$\frac{1}{T_{1,C}} = \frac{K}{5D_{\perp}}$$

$$\frac{1}{T_q} = \frac{3}{500} \left( \frac{e^2 q_y Q}{\hbar} \right)^2 \cdot \frac{4,096}{3D_{\perp}}$$

On en déduit que : $\left( \frac{e^2 q_y Q}{\hbar} \right)^2 = \frac{100}{4,096} \cdot \frac{K \cdot T_{1,C}}{T_q}$

Soit $\frac{e^2 q_y Q}{h} = 9,6$ MHz. Pour la composante principale $eq_x$ du gradient de champ, cette valeur correspond à une C.C.Q. de : $\frac{e^2 q_x Q}{h} = 11,1$ MHz

(b) $D_{//} >> D_{\perp}$ : les formules (2.4) et (2.5) deviennent :

$$\frac{1}{T_1} = \frac{0,39K}{6\, D_{\perp}}$$

$$\frac{1}{T_q} = \frac{3}{500} \left( \frac{e^2 q_y Q}{\hbar} \right)^2 \cdot \frac{5,336}{6\, D_{\perp}}$$

soit : $\left(\frac{e^2q_yQ}{h}\right)^2 = \frac{65}{5,336} \cdot \frac{K \cdot T_{1,C}}{T_q}$

donc $\frac{e^2q_yQ}{h}$ = 6,8 MHz et $\frac{e^2q_xQ}{h}$ = 7,9 MHz

Dans les deux cas d'anisotropie, on obtient une C.C.Q. inférieure à celle calculée pour une réorientation isotrope . Ainsi la constante de couplage quadrupolaire de l'oxygène inclu dans un cycle à trois chaînons doit être comprise entre 7,9 MHz et 11,3 MHz. Une nette diminution de la C.C.Q. lorsque la taille du cycle passe de 4 à 3 chaînons est d'ailleurs mesurée pour les cycles azotés (aziridine: 3,58 MHz, azétidine: 4,25 MHz {149}).

La comparaison des interactions quadrupolaires des éthers déterminées dans ce travail (C.C.Q. = 11,3 MHz, $\eta$ = 1) à celle de l'eau en phase gazeuse (C.C.Q. = 1o,2 MHz $\eta$ = 0,75 {132}) fait apparaître une légère augmentation lors de la substitution des hydrogènes par des groupes alkyles. Une augmentation plus nette est observée pour les amines entre la triméthylamine solide (5,2 MHz, {150})et l'ammoniac en phase vapeur (4,08 MHz {151}).

La théorie de Townes et Dailey nous indique que la composante principale de la C.C.Q. est donnée par (tableau 2.5.) :

$$\frac{e^2q_xQ}{h} = \frac{e^2q_pQ}{h} \; 0,75 \; (b-a)$$

où a et b représentent respectivement la population électronique des orbitales liantes et non liantes de l'oxygène et $e^2q_pQ/h$ est l'interaction quadrupolaire caractérisant le gradient de champ créé par une orbitale 2p de l'oxygène. La valeur de ce paramètre, $e^2q_pQ/h$ = 20,88 MHz, est calculée également par le biais de la théorie de Townes et Dailey appliquée à l'atome d'oxygène (C.C.Q. : 10,44 MHz, $\eta$=1 {56,57}).

Ainsi pour les éthers : 11,3 = 20,88 · 0,75 (b-a)

donc (b-a) = 0,72 soit a = 1,28 avec b = 2. La population calculée totale de l'oxygène est donc de 8,56 électrons. Ce chiffre est sensiblement supérieur à celui calculé par des méthodes de chimie quantique (8,28 électrons {152})mais c'est une caractéristique générale de l'application de la théorie de Townes et Dailey {52}.

2.2.6. Conclusion.

Pour les éthers cycliques $\overbrace{(CH_2)_nO}$ avec n ≥ 3 et par extension pour les éthers aliphatiques, la valeur de la C.C.Q. déterminée selon la méthode indirecte présentée dans ce chapitre est 11,3 ± 1,4 MHz. Cette valeur n'est pas modifiée par les

interactions entre orbitales non liantes dans les composés à plusieurs oxygènes. Des modèles d'anisotropie de réorientation permettent de conclure que la C.C.Q. de l'oxygène de l'oxiranne (n = 2) est comprise entre 7,9 et 11,3 MHz. La négligence des mouvements de pseudo-rotation dans le tétrahydrofuranne conduit à une valeur trop élevée de la C.C.Q.

B. PARAMETRES R.M.N. DE COMPOSES CONTENANT LA FONCTION OXYGENEE BIVALENTE.

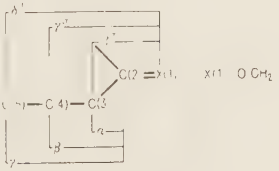
## 2.3. Déplacements chimiques $^{17}O$ d'aldéhydes et cétones aliphatiques.

### 2.3.1. Introduction

Dans ce qui suit, nous présentons nos résultats concernant les déplacements chimiques R.M.N.-$^{17}C$ d'une série d'aldéhydes et de cétones aliphatiques. Grâce à ses grandes possibilités de substitution, cette série se prête bien à l'étude de la variation de ces déplacements chimiques en fonction de la nature des substituants alkyles et complète ainsi les travaux du chapitre 2.1. A titre de comparaison, nous avons mesuré les spectres R.M.N.-$^{13}C$ des atomes de carbone oléfiniques de certains alcènes $RR'C=CH_2$ correspondant aux aldéhydes et cétones $RR'C=O$. L'origine des variations de déplacements chimiques pourra être éclaircie par comparaison avec les variations observées en spectroscopie ultraviolette {101 à 104} et en R.M.N.-$^{13}C$ pour les groupes carbonyles {105,110} et pour les alcènes correspondants {48,49 et 111 à 113}.

### 2.3.2. Notation.

Suivant la notation introduite par Stothers {49}, on appelle effet et on désigne par l'un des symboles $\alpha,\beta,\gamma,\beta^{\top},\gamma^{\pi},\delta^{\top}$, l'incrément de déplacement chimique résultant du remplacement d'un hydrogène par un carbone. Ainsi que le représente le schéma ci-dessous, la lettre grecque utilisée repère la position de l'atome de carbone par rapport au noyau mesuré, tandis que l'exposant $\pi$ indique que la position de l'atome de carbone est considérée par rapport à X (I).



Le symbole $\delta$ désigne un déplacement chimique. Par convention, un signe positif indique un déblindage.

### 2.3.3. Résultats.

Les déplacements chimiques et largeurs à mi-hauteur de l'oxygène de 9 aldéhydes, 22 cétones aliphatiques et 4 cétones cycliques sont reportés dans le tableau 2.7. Ce tableau contient aussi les déplacements chimiques de l'atome de carbone des groupes carbonyle et les déplacements $^{13}C$ des positions 1 et 2 des alcènes

Tableau 2.7. Déplacements chimiques des positions 1 et 2 des groupes carbonyle et des alcènes du type R'RC(2)=X(1); X(1)=O, $CH_2$.

Les déplacements chimiques expérimentaux sont exprimés en p.p.m. par rapport à $H_2{}^{17}O$ acidifié (tube capillaire) ou par rapport au TMS. La différence entre les $\delta(^{17}O)$ notés ici et les résultats antérieurs {9} est due au changement de référence. Sauf indication contraire, la précision des mesures $\delta(^{17}O)$ est ± 0,5 p.p.m. et la température de mesure 25°. La largeur à mi-hauteur, $\Delta\nu_{\frac{1}{2}}$ exprimée en Hz, est corrigée de l'élargissement provoqué par la multiplication exponentielle du signal de précession libre. Les déplacements chimiques δ(O)calc. de la dernière colonne sont calculés d'après l'équation (2.7).

| Produit N° | R | R' | X(1)=O $\delta_1$ | $\Delta\nu_{\frac{1}{2}}$ | $\delta_2$ | X(1)=$CH_2$ $\delta_1$ | $\delta_2$ | δ(O)calc |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | H | Me | 592 | 19 | 199,6 | 115{114} | 133,1{114} | 592 |
| 2 | H | Et | 579,5 | 30 | 202,4 | 112,8 {115} | 140,2{115} | 582 |
| 3 | H | iPr | 574,5 | 33 | 204,3 | 111,3 | 146 | 577 |
| 4 | H | tBu | 564 | 34 | 204,2 | 109,1 | 149,6 | 562 |
| 5 | H | Pr | 589 | 38 | 202,6 | 113,5{112} | 137,6{112} | 587 |
| 6 | H | Bu | 587 | 63 | 203,0 | 113,5{112} | 137,8{112} | 587 |
| 7 | H | iBu | 593,5 | 55 | 201,9 | 114,9{112} | 137{112} | 592 |
| 8 | H | néoPent | 604 | 57 | 201,1 | 116,6 | 135,9 | 597 |
| 9 | H | s-Pent* | 589 | 74 | 204,3 | 114,1{112} | 141,6{112} | 587 |
| 10 | Me | Me | 569 | 41 | 204,9{108} | 109,8{112} | 141,2{112} | 568 |
| 11 | Me | Et | 557,5 | 63 | 207{108} | 107,7{112} | 146,4{112} | 558 |
| 12 | Me | iPr | 557 | 78 | 210{108} | 107,9 | 152,1 | 553 |
| 13 | Me | tBu | 561 | 86 | 210,8{108} | 108 | 153,6 | 558 |
| 14 | Me | Pr | 563 | 120 | 206,8{108} | 108,9{112} | 143,6 {112} | 563 |
| 15 | Me | Bu | 563 | 160 | 206,8{39} | 110 | 145,9 | 563 |
| 16 | Me | iBu | 568 | 145 | 205,8{108} | 111,5 | 144,7 | 568 |
| 17 | Me | néoPent | 575±1 | 150 | 205,5{108} | 113,9 | 143,7 | 573 |
| 18 | Me | Tr* | 585±1[a] | 100 | 211,4{108} | | | 573 |
| 19 | Et | Et | 547 | 84 | 209,4{108} | 105,5{112} | 151,7{112} | 548 |
| 20 | Et | iPr | 543,5 | 145 | 212,3{108} | | | 543 |
| 21 | Et | tBu | 547,5 | 190 | 213,1{108} | | | 548 |
| 22 | Et | Pr | 550 | 160 | 209,3{108} | | | 553 |
| 23 | Et | iBu | 552,5±1 | 240 | 208 {108} | | | 558 |
| 24 | Et | $C(Et)_3$ | 566±2 | 500 | 213,1{108} | | | 563 |
| 25 | iPr | iPr | 535±1[b] | 135 | 215,5{108} | | | 538 |
| 26 | iPr | tBu | 538,5 | 130 | 216,7{108} | | | 543 |
| 27 | iPr | iBu | 548±1 | 270 | 212,4 | | | 553 |
| 28 | tBu | tBu | 564,5±1 | 280 | 215,5{108} | 108,6{113} | 163,8{113} | 548 |
| 29 | tBu | Pr | 553,5±1 | 270 | 213,6 | | | 553 |
| 30 | Pr | Pr | 555 | 245 | 209,1 | | | 558 |
| 31 | iBu | iBu | 564±2 | 370 | 208,4 | | | 568 |
| 32 | cétones cycliques $(CH_2)_nCO$ | n=3 | 545 | 46 | 208,2{109} | 105,2{113} | 149,8{113} | |
| 33 | | n=4 | 543 | 69 | 218,3 | 105,2{113} | 152,3{113} | |
| 34 | | n=5 | 558 | 105 | 208,8{109} | 106,9{113} | 149,2{113} | |
| 35 | | n=6 | 566 | 130 | 211,7{109} | 110,9{113} | 151,2{113} | |

s-Pent*= $(C_2H_5)_2CH$- ; Tr*= $(CH_3)_3C$-$C(CH_3)_2$-

a) Valeur mesurée à 70° et corrigée de -1p.p.m.{76}

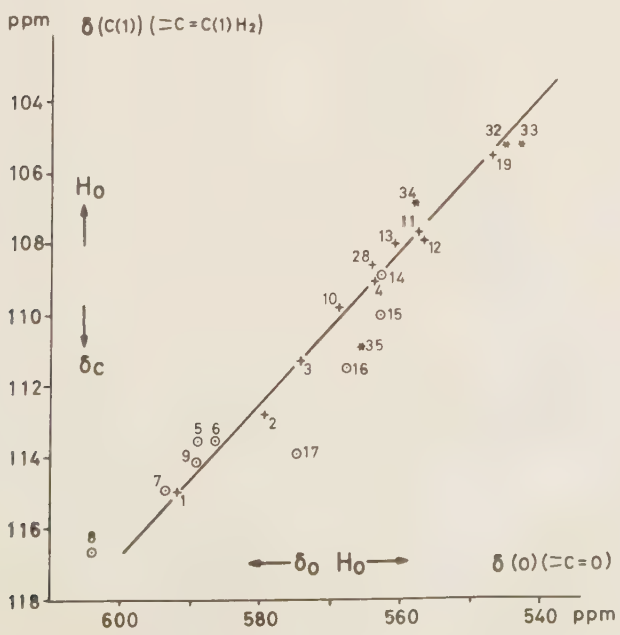
b) Un blindage de -34p.p.m. par rapport à l'acétone a été mesuré {116} pour cette cétone

correspondants. Les constatations suivantes s'imposent :

a) En R.M.N.-$^{17}O$, le passage des aldéhydes RCHO aux méthyl cétones RCO-Me, c'est à dire l'effet $\beta^{\pi}$ blinde l'oxygène. En moyenne, $\beta^{\pi}$ est égal à -24 ± 2p.p.m., à l'exception des cas où R = isopropyle, t-butyle, néopentyle. En général, le remplacement successif des atomes d'hydrogène de C(3) et C(3') par des groupes méthyle, c'est-à-dire l'effet $\gamma^{\pi}$, entraîne un blindage de l'oxygène. En ne considérant que les premiers termes de la série des aldéhydes (produits 1 et 2) et de la série des cétones (produits 10, 11, 19), la moyenne de l'effet $\gamma^{\pi}$ s'établit à -11±1 p.p.m. Cependant, l'effet $\gamma^{\pi}$ dépend de la nature des atomes de carbone C(3) et C(3') et pour certaines cétones il peut même correspondre à un déblindage (produits 12, 13; 20, 21; 25,26,28). L'effet $\delta^{\pi}$ correspond toujours à un déblindage dont l'importance dépend de la nature de la chaîne alkyle.

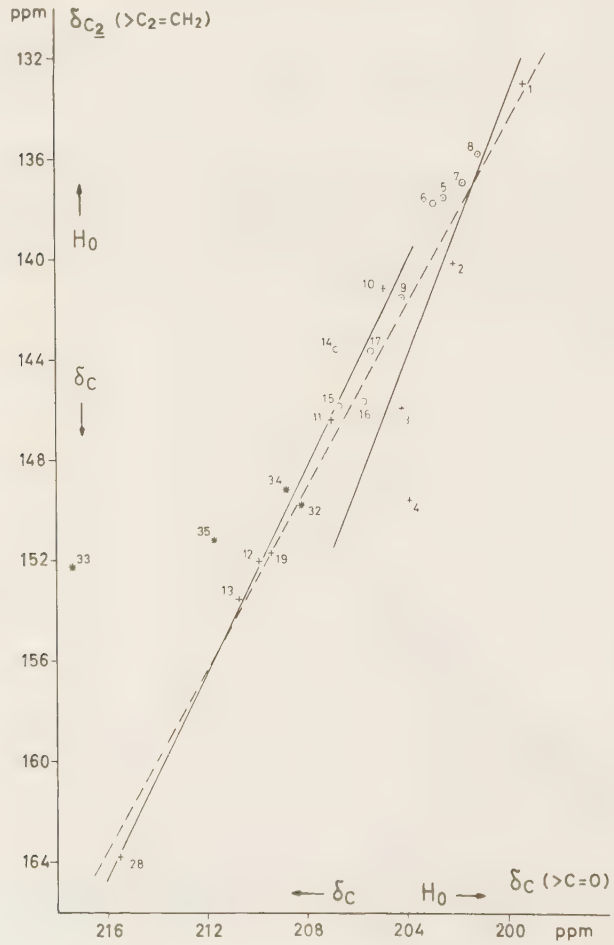
b) De même, les déplacements chimiques de C(1) des alcènes correspondants subissent des effets $\beta^{\pi}$,$\gamma^{\pi}$ de blindage et $\delta^{\pi}$ de déblindage. Une bonne corrélation linéaire existe entre $\delta(^{17}O)$ des groupes carbonyle et $\delta(^{13}C)$ de C(1) (coefficient de corrélation : 0,987; fig.2.2.)

Figure 2.2. Corrélation de déplacements chimiques entre l'atome d'oxygène des groupes carbonyle et la position 1 des alcènes correspondants. Les numéros désignent le produit (tableau 2.7); ⊙ signale les produits pour lesquels il existe des effets $\delta^{\pi}$, tandis que * désigne les produits cycliques. La droite de régression calculée ne tient compte que des points notés + (pente:0,215 ordonnée à l'origine : -12,3 coefficient de corrélation : 0,987).



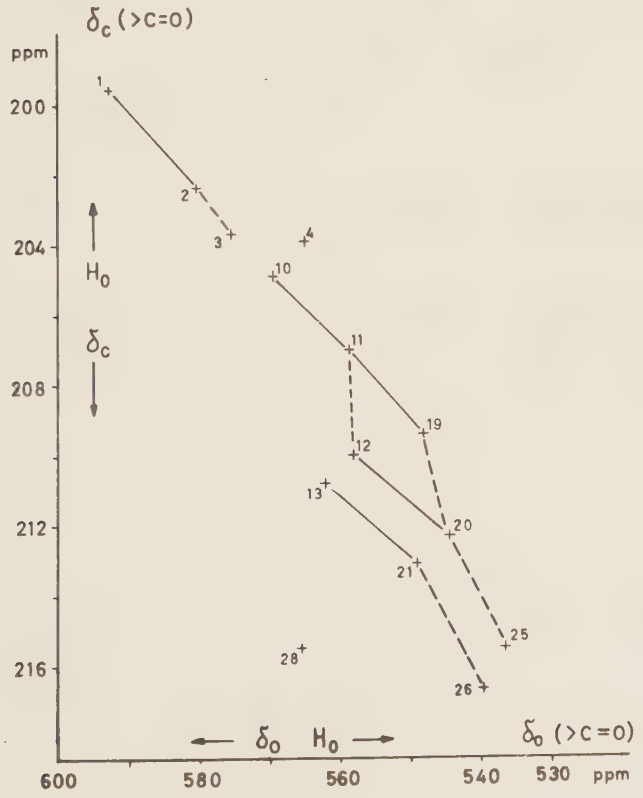
c) L'atome de carbone du carbonyle et le C(2) des alcènes subissent des déblindages $\alpha,\beta$ et des blindages $\gamma$. Le coefficient de corrélation linéaire n'est que de 0,90 et ce sont les effets $\alpha$ et $\beta$ qui s'écartent le plus de la droite de corrélation (fig. 2.3). En définissant une droite par famille, les coefficients de corrélation sont respectivement 0,73 et 0,98 pour les aldéhydes et les cétones.

Figure 2.3 Corrélation de déplacements chimiques entre les $^{13}C$ des groupes carbonyle et les positions 2 des alcènes correspondants. Les divers signes typographiques ont la même signification qu'en fig.2.2. La droite représentée en pointillés est calculée sur l'ensemble des points à l'exception des cétones cycliques (pente: 1,83; ordonnée à l'origine: -232; coefficient de corrélation:0,90). Les droites caractéristiques des aldéhydes (points 1 à 9) et des cétones (points 10 à 28) ont des pentes et ordonnées à l'origine égales à 2,77; - 423 et 2,07; -282 et des coefficients de corrélation 0,73 et 0,98.



d) Le blindage de l'oxygène des groupes carbonyle s'accompagne d'un déblindage de l'atome de carbone voisin ou inversement. La corrélation {38} entre ces effets n'est qu'approximative. La Fig. 2.4 illustre les irrégularités de l'effet $\gamma^{\pi}$ selon qu'il s'agisse d'une transformation $CH_3 \rightarrow CH_2\text{-}CH_3$ ou $-CH_2\text{-}CH_3 \rightarrow -CH(CH_3)_2$ ou $-CH(CH_3)_2 \rightarrow -C(CH_3)_3$.

Fig.2.4 Corrélation entre les effets β sur C(2) et $\gamma^{\pi}$ sur O des aldéhydes et cétones. Les traits pleins correspondent à la transformation $CH_3 \rightarrow -CH_2\text{-}CH_3$ ($\gamma^{\pi}$ = -10 p.p.m.) tandis que les traits interrompus représentent la transformation $-CH_2\text{-}CH_3 \rightarrow -CH\text{-}(CH_3)_2$ mettant en évidence le terme correctifs $t^{\pi}$.



2.3.4. Relations d'additivité.

Comme nous l'avons mentionné dans le chapitre 2.5. Roberts {48} et Stothers {49} ont montré que les déplacements chimiques des atomes de carbone oléfiniques des alcènes étaient prévisibles grâce à certaines relations d'additivité. Pour la position 1 des alcènes, la relation est du type :

$$\delta_{alcène} = \delta_{réf.} + i\beta^{\pi} + j\gamma^{\pi} + k\delta^{\pi} + \text{termes correctifs} \qquad (2.6.)$$

où i,j,k désignent le nombre d'atomes de carbone en position 3,4,5; $\beta^{\pi}$, $\gamma^{\pi}$, $\delta^{\pi}$ étant les incréments de déplacements chimiques correspondants et $\delta_{réf}$ le déplacement chimique de l'éthylène. Deux termes correctifs s'appliquent lorsque l'atome de carbone C(2) est disubstitué (gem β) ou lorsque les atomes de carbone C(3) et C(3') sont ramifiés ($mult^{\pi}$).

Etant donné la corrélation linéaire liant $\delta(^{17}O)$ des groupes carbonyle et $\delta(^{13}C)$ de C(1) des alcènes, la même loi d'addivité devrait être applicable à l'oxygène. Puisqu'il n'a pas encore été possible de mesurer le déplacement chimique de l'oxygène du formaldéhyde monomère anhydre, nous avons choisi l'acétaldéhyde comme référence de déplacement chimique. De ce fait, $\beta^{\pi}$ et gem β ne sont pas définis séparément puisque seule leur somme peut intervenir dans l'équation 2.6. Tenant compte de la pente de la droite de corrélation de la Fig.2.2.et des paramètres de {48}et{49} il est facile de définir les valeurs moyennes $\beta^{\pi} = -24, \gamma^{\pi} = -8, mult^{\pi} = -2,5$ applicables à l'oxygène. Cependant pour les cétones ramifiées en C(3) et C(3') telles que 12, 13, 25, par exemple, les écarts entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées ainsi sont considérables (respectivement + 10,5; + 22,5; + 7,5 p.p.m.). Ceci implique que le terme $mult^{\pi}$ est mal défini, ce qui n'est pas surprenant étant donné le peu d'alcènes ramifiés mesurés par Stothers et Roberts. Un accord bien plus satisfaisant est obtenu avec $\gamma^{\pi} = -10$ et en définissant deux termes correctifs de déblindage $t^{\pi} = 5$ et $q^{\pi} = 20$ au lieu de $mult^{\pi}$. Le terme $t^{\pi}$ corrige l'anomalie de l'effet $\gamma^{\pi}$ introduite par des atomes de carbone C(3) et C(3)' tertiaires, alors que $q^{\pi}$ corrige celle introduite par des atomes de carbone quaternaires. Le terme $t^{\pi}$ s'applique à la fois aux cétones et aux aldéhydes alors que $q^{\pi}$ n'est applicable qu'aux cétones.

Dans ces conditions, pour les groupes carbonyle ne présentant pas d'effet $\delta^{\pi}$, seule la di-t-butyl-cétone (28) échappe à la règle d'additivité (Tableau 2.7). Il est apparent que la valeur de $\delta^{\pi}$ dépend de la nature des groupes alkyle, mais en écartant deux cas exceptionnels (8 et 18) une valeur moyenne $\delta^{\pi} = 5$ apparaît. En définitive, les déplacements chimiques de l'oxygène de 28 des 31 substances carbonylées aliphatiques sont représentés par l'équation d'additivité (2.7)

construite sur 6 paramètres:

$$\delta_0 = \delta_{acétal} + i\beta^{\pi} + j\gamma^{\pi} + k\delta^{\pi} + lt^{\pi} + mq^{\pi}$$

$$\delta_{acétal} = 592 \qquad \delta^{\pi} = +5$$

$$\beta^{\pi} = -24 \qquad t^{\pi} = +5 \qquad (2.7.)$$

$$\gamma^{\pi} = -10 \qquad q^{\pi} = +20$$

L'écart type entre la valeur expérimentale et la valeur calculée est de 2,5 p.p.m. Par exemple pour l'isopropyl tertiobutyl cétone (26), le déplacement calculé est (tableau 2.7): $\delta_0 = \delta$ acétal + $\beta^{\pi} + 5\gamma^{\pi} + t^{\pi} + q^{\pi}$ = 543 p.p.m. (expérimentalement : 538,5 p.p.m.) .

2.3.5. Discussion des résultats selon le formalisme de Pople.

Les déplacements chimiques $^{13}C$ et $^{17}O$ sont régis par les variations de la contribution paramagnétique au blindage nucléaire total :

$$\sigma_p \simeq (\Delta E)^{-1} \cdot \langle r^{-3} \rangle_{2p} \cdot \Sigma Q_{AB}$$

Examinons pour les aldéhydes, cétones, oléfines l'importance des paramètres mis en jeu dans cette expression :

a) $(\Delta E)^{-1}$: L'étude de la série des éthers nous a permis de montrer que les déplacements chimiques étaient proportionnels à $\langle r^{-3} \rangle_{2p}$. $\Sigma Q$ et qu'ils résultaient donc d'une variation de $(\Delta E)^{-1}$ . En identifiant l'inverse de l'énergie d'excitation moyenne à la longueur d'onde de l'absorption maximale en spectroscopie U.V. ($\lambda_{max}$) {102 à 104}, l'application stricte de cette règle implique que :

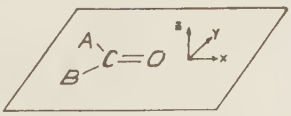
(1) l'oxygène des cétones est blindé par rapport à celui des aldéhydes (effet $\beta^{\pi}$).

(2) Les effets $\gamma^{\pi}$ déblindent l'oxygène.

(3) Les effets $\beta^{\pi}, \gamma^{\pi}, \delta^{\pi}$ subis par l'atome d'oxygène doivent aller dans le même sens que les effets $\alpha, \beta, \gamma$ subis par le carbone du carbonyle.

Le fait que les prévisions (2) et (3) ne soient pas vérifiées expérimentalement prouve que, pour les carbonyles, le terme $(\Delta E)^{-1}$ n'est pas dominant et que $\langle r^{-3} \rangle_{2p}$ et $\Sigma Q$ sont susceptibles de varier.

b) $\Sigma Q_{AB}$ : Pour calculer les densités de charge et indices de liaison du groupe carbonyle, nous choisirons les axes selon le schéma suivant :



A partir des orbitales hybrides de C et O, le groupe carbonyle est décrit par le système d'orbitales moléculaires :

$$\Psi\sigma_{CA} = \sqrt{\frac{1}{2}}\ \phi_A + \sqrt{\frac{1}{2}}\ \left(\sqrt{\frac{1}{3}}\ s + \sqrt{\frac{1}{2}}\ p_y^C - \sqrt{\frac{1}{6}}\ p_x^C\right)$$

$$\Psi\sigma_{CB} = \sqrt{\frac{1}{2}}\ \phi_B + \sqrt{\frac{1}{2}}\ \left(\sqrt{\frac{1}{3}}\ s - \sqrt{\frac{1}{2}}\ p_y^C - \sqrt{\frac{1}{6}}\ p_x^C\right)$$

$$\Psi\pi_{CO} = \sqrt{\frac{1}{2}}\ (1-\lambda)^{\frac{1}{2}}\ p_z^C + \sqrt{\frac{1}{2}}\ (1+\lambda)^{\frac{1}{2}}\ p_z^O$$

$$\Psi\sigma_{CO} = \sqrt{\frac{1}{2}}\ (1-\mu)^{\frac{1}{2}}\ \left(\sqrt{\frac{1}{3}}\ s^C + \sqrt{\frac{2}{3}}\ p_x^C\right) + \sqrt{\frac{1}{2}}\ (1+\mu)^{\frac{1}{2}}\ \left(\sqrt{\frac{1}{3}}\ s^O - \sqrt{\frac{2}{3}}\ p_x^O\right)$$

$$\Psi n_O = p_x^O$$

$$\Psi n'_O = \sqrt{\frac{2}{3}}\ s + \sqrt{\frac{1}{3}}\ p_x^O$$

où $\lambda$ et $\mu$ sont les paramètres introduits pour tenir compte de la polarité des liaisons $\pi_{CO}$ et $\sigma_{CO}$ respectivement ( $\lambda$ et $\mu$ sont positifs, leur valeur est de l'ordre de 0,2 à 0,4 ).Les densités de charge, indices de liaison et les termes $Q^{AB}$ suivant les axes sont rassemblés dans le tableau ci-dessous :

| | $P^{OO}$ | $P^{CO}$ | $P^{CC}$ | $Q^{OO}$ | $Q^{CO}$ | $Q^{CC}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| xx | $\frac{2}{3}(2+\mu)$ | $-\frac{2}{3}(1-\mu^2)^{\frac{1}{2}}$ | $1-\frac{2}{3}\ \mu$ | $2(1-\lambda)$ | 0 | 2 |
| yy | 2 | 0 | 1 | $2-\frac{2}{3}\ \lambda-\frac{4}{3}\ \mu\lambda$ | $\frac{4}{3}(1-\mu^2)^{\frac{1}{2}}(1-\lambda^2)^{\frac{1}{2}}$ | $2-\frac{4}{3}\ \mu\lambda$ |
| zz | $1+\lambda$ | $(1-\lambda^2)^{\frac{1}{2}}$ | $1-\lambda$ | $\frac{4}{3}(1-\mu)$ | 0 | 2 |

Les termes $\Sigma\overline{Q}^O = \frac{1}{3}\ (\sum_{x,y,z} Q^{OO} + \sum_{x,y,z} Q^{CO})$ et $\Sigma\overline{Q}^C = \frac{1}{3}\ (\sum_{x,y,z} Q^{CC} + \sum_{x,y,z} Q^{CO})$ sont alors :

$$\Sigma\overline{Q}^O = \frac{4}{9}\ (4-2\lambda-\mu-\mu\lambda) + \frac{4}{9}\ (1-\mu^2)^{\frac{1}{2}}\ (1-\lambda^2)^{\frac{1}{2}}$$

$$\Sigma\overline{Q}^C = 2-\frac{4}{9}\ \mu\lambda + \frac{4}{9}\ (1-\mu^2)^{\frac{1}{2}}\ (1-\lambda^2)^{\frac{1}{2}}$$

Comme $\lambda^2$ et $\mu^2 << 1$, on peut développer $(1-\mu^2)^{\frac{1}{2}}\ (1-\lambda^2)^{\frac{1}{2}}$ en

$(1-\frac{1}{2}\ \mu^2)\cdot(1-\frac{1}{2}\ \lambda^2) \simeq 1-\frac{1}{2}\ \mu^2-\frac{1}{2}\ \lambda^2 \simeq 1$ et

$$\Sigma\overline{Q}^O = \frac{4}{9}\ (5-2\lambda-\mu-\mu\lambda)$$

$$\Sigma\overline{Q}^C = \frac{22}{9} - \frac{4}{9}\ \lambda\mu$$

Ces expressions montrent qu'un changement de polarité des liaisons affecte beaucoup plus $\Sigma\overline{Q}^O$ que $\Sigma\overline{Q}^C$. Ainsi la polarité de la liaison $\pi_{CO}$ a un effet moindre sur $\Sigma\overline{Q}^C$ (coefficient $\frac{4\mu}{9}$ alors que $\Sigma\overline{Q}^O$ est modifié notablement (coefficient $\frac{8}{9}$) par les variations de cette polarité. Lorsque $\lambda$ augmente, $\Sigma\overline{Q}^O$ diminue, $\sigma_p^O$ également

et un blindage de l'oxygène est attendu. Nous verrons dans le paragraphe suivant que des calculs ab initio {117,118} indiquent que la polarité de la liaison $\pi_{CO}$ est plus grande dans l'acétone que dans l'acétaldéhyde. Ces faits sont donc susceptibles d'expliquer, partiellement du moins, l'effet $\beta^{\pi}$ de blindage de l'oxygène.

c) $\langle r^{-3} \rangle_{2p}$ : Les règles de Slater présentées dans le paragraphe 1.2.3.C.(page 15) permettent de relier $\langle r^{-3} \rangle_{2p}$ à la charge effective $Z^*$ de chaque noyau. En utilisant les mêmes symboles on obtient pour le carbone du carbonyle :

$$Z_C^* = 3,25 - 0,35\ (\rho_C^{\sigma} - 1 + \rho_C^{\pi} - 1)$$

en introduisant les paramètres $\mu$ et $\lambda$ de polarité des liaisons $\sigma$ et $\pi$: $\rho_C^{\sigma}=1-\mu$ et $\rho_C^{\pi}=1-\lambda$, l'expression devient : $Z_C^* = 3,25 + 0,35\ (\mu+\lambda)$

De même pour l'oxygène : $Z_O^* = 4,55 - 0,35\ (\rho_O^{\sigma} - 1 + \rho_O^{\pi} - 1)$

$\rho_O^{\sigma} = 1+\mu$

$\rho_O^{\pi} = 1+\lambda$

$Z_O^* = 4,55 - 0,35(\mu+\lambda)$

Ces relations montrent que lorsque la polarité des liaisons du groupe carbonyle augmente : $Z_C^*$ augmente, $\langle r^{-3} \rangle_{2pC}$ également (ce qui correspond à une contraction des orbitales) et on s'attend à un déblindage du carbone alors que pour la même augmentation de polarité : $Z_O^*$ diminue, $\langle r^{-3} \rangle_{2pO}$ aussi (expansion des orbitales) et un blindage de l'oxygène est attendu.

Ces variations vont dans le même sens que les effets $\beta^{\pi}$,$\gamma^{\pi}$ blindant l'oxygène et les effets $\alpha$ et $\beta$ déblindant le carbone. Cette similarité confirme que la polarité des liaisons du groupe carbonyle joue un rôle important dans l'explication des variations de déplacement chimique de ses atomes.

d) Conclusion

L'examen des différents termes mis en jeu dans le formalisme de Pople montre que les effets subis par l'oxygène des carbonyles reflètent, du moins qualitativement, les variations de la densité électronique sur cet atome (par l'intermédiaire de $\overline{Q}^0$ et $\langle r^{-3} \rangle_{2pO}$). Il est possible de tirer une conclusion similaire pour le carbone ( par l'intermédiaire de $\langle r^{-3} \rangle_{2pC}$) bien que dans ce cas d'autres facteurs, notamment les variations de $\Delta E^{-1}$, semblent jouer un rôle non négligeable {41}. Ainsi le blindage de l'oxygène des groupes carbonyle s'accompagnant d'un déblindage de l'atome de carbone voisin ou inversement peut s'interpréter par un changement du poids de la structure dipolaire II dans la mésomérie du carbonyle :

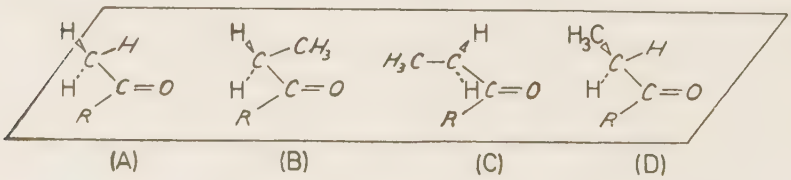
$$\underset{\text{I}}{R_2C=O} \longleftrightarrow \underset{\text{II}}{R_2\overset{+}{C}-\overset{-}{O}}$$

2.3.6. Discussion des résultats sur la base de calculs ab initio.

Les conclusions ci-dessus sont confirmées par des calculs ab initio selon la méthode STO-3G {117,118}. Ces calculs indiquent qu'entre l'acétaldéhyde et l'acétone, les densités électroniques totales des atomes d'oxygène et de carbone de C=O passent de 8,209 et 5,867 à 8,229 et 5,795. Les variations de population des diverses orbitales atomiques indiquent en outre que les orbitales $2p_z$ conduisant à l'orbitale moléculaire $\pi_{CO}$ subissent des transferts électroniques importants ( les populations de $2p_{zO}$ et $2p_{zC}$ sont égales à 1,104 et 0,911 électron pour l'acétaldéhyde contre 1,132 et 0,894 électron pour l'acétone). Ainsi les effets $\alpha$ de déblindage du carbone et $\beta^\pi$ de blindage de l'oxygène peuvent s'interpréter par les changements de densité électronique ainsi que par la polarisation de la liaison $\pi_{CO}$ que reflètent les calculs lors du remplacement d'un hydrogène par un méthyle.
Des calculs récents {119} indiquent que cette polarisation est due au mélange de l'orbitale antiliante $\pi^*_{CO}$ avec l'orbitale liante $\pi_{CO}$ du fait de l'interaction de ces deux orbitales avec une orbitale de groupe du type $\pi$ du méthyle. Ce mécanisme reste valable pour des substitutions plus lointaines, la condition d'applicabilité étant l'existence d'une orbitale de groupe ayant la symétrie $\pi$ et pouvant interagir avec les orbitales $\pi^*_{CO}$ et $\pi_{CO}$. Il est alors possible de rationaliser les effets $\beta^\pi$ et $\gamma^\pi$ observés de même que les termes $t^\pi$ et $q^\pi$ en tenant compte des conformations préférentielles des aldéhydes et cétones {120}.

2.3.7. Discussion des relations d'additivité en fonction de la conformation.

D'après la symétrie des conformations schématisées ci-dessous, celles représentées par (A), (B) et (C) doivent avoir sensiblement le même effet $\beta^\pi$ car le plan nodal de l'orbitale $\pi$ est plan de symétrie. En revanche $\beta^\pi$ de (D) doit être différent. Pour les mêmes raisons, $\gamma^\pi$ de (D) doit être différent de $\gamma^\pi$ de (B) et (C).




les termes mis en jeu dans la loi d'additivité 2.7 peuvent alors être interprétés de la façon suivante :

a) l'effet $\beta^\pi$ est régulier tant que le groupe méthyle R' peut adopter une conformation du type (A) sans être gêné par des interactions stériques (cétones 10,11,14,15)

b) l'effet $\gamma^{\pi}$ est régulier lorsque le groupe méthyle de $C_3$ ou $C_3'$ est éclipsé par le carbonyle (conformation(B), aldéhyde 2, cétones 11 et 19) ou lorsque la conformation est voisine de (C) comme c'est le cas pour les cyclobuta- et cyclopentanones (32,33). Les déplacements chimiques de ces cétones étant voisins de ceux de l'éthyl méthyl cétone (11) et de la diéthyl cétone (19).

c) le terme $t^{\pi}$ introduit pour l'isobutyraldéhyde (3) tient compte du fait qu'un second méthyle placé sur $C_3$ détruit la symétrie, modifiant $\beta^{\pi}$ et créant un effet $\gamma^{\pi}$ différent. Les conséquences de la disparition de la symétrie sont plus importantes que celles qui résultent des modifications géométriques accompagnant l'apparition de l'interaction stérique H-H 1-4 dans la série des isopropyl cétones car $t^{\pi}$ reste applicable pour les cétones.

d) lorsqu'un groupe tertiobutyle est présent, ce sont deux interactions H-H 1-4 qui apparaissent simultanément dans la série des cétones. Le terme correctif $q^{\pi}$ de valeur élevée ne s'applique qu'à la série des cétones et ne peut pas être dû uniquement à une modification de $\beta^{\pi}$ liée à la perte de la conformation préférentielle (A). Les interactions stériques peuvent être réduites au prix d'une augmentation de l'angle $C_3$-$C_2$-$C_3'$ entraînant ainsi un déblindage supplémentaire de l'oxygène. Une confirmation de ce mécanisme peut être trouvée dans le déblindage anormal de la ditertiobutyl cétone (28) où l'angle atteint 130°. {121}

e) Roberts {48}, en disant de l'effet $\delta^{\pi}$ observé pour les alcènes qu'il "defies any present explanation", a toutefois suggéré qu'il était lié aux interactions stériques subies par le groupe méthylène observé. La Fig. 2.2 indique que, dans la série des cétones, les produits 16,17 ayant plusieurs effets $\delta^{\pi}$ corrèlent le moins bien avec les alcènes correspondants, l'oxygène étant moins déblindé que ne le laisserait prévoir la droite de corrélation. Ceci confirme l'intervention des interactions stériques dans l'effet $\delta^{\pi}$ car on s'attend à ce que les effets stériques d'un atome d'oxygène soient inférieurs à ceux d'un groupe méthylène.

2.3.8. Conclusion.

Les déplacements chimiques de $^{17}O$ et de $^{13}C$ du groupe carbonyle des cétones et aldéhydes étudiés ici démontrent clairement que les modifications de la polarité de C=O sont dominantes dans la formation des déplacements chimiques de ces deux atomes. Il est tout aussi évident que ce facteur n'est pas le seul à intervenir car l'origine des termes correctifs de déblindage de l'oxygène reste difficile à définir. Le but des travaux exposés dans les deux chapitres suivants est d'arriver à une meilleure compréhension de ces termes.

## 2.4. Déplacements chimiques $^{13}C$ et $^{17}O$ du groupe carbonyle dans la série RXC=O.

### 2.4.1. Introduction.

Puisque les déplacements chimiques $^{13}C$ et $^{17}O$ du groupe carbonyle des aldéhydes et cétones aliphatiques sont liés à une modification de la polarité des liaisons C=O, une variation importante de ces paramètres devrait apparaître dans la série RXC=O où R est un groupe alkyle et X= Cl,OH,OR,$NH_2$. Ces faits ont été mis en évidence dans des travaux antérieurs {9,105,106}. Dans ce qui suit, nous étudierons systématiquement ces variations dans le but de mieux définir la relation polarité-déplacement chimique existant dans ces composés. Nous devrions également arriver à une meilleure compréhension des termes correctifs de déblindage de l'oxygène qui interviennent dans les lois d'additivité présentées dans le chapitre précédent.

### 2.4.2. Résultats.

Les déplacements chimiques $^{13}C$ et $^{17}O$ ainsi que les largeurs de ligne $^{17}O$ des groupes carbonyle de la série RXC=O sont présentés dans le tableau 2.8. En complément, les valeurs $\delta_O$ = 490 p.p.m. et $\Delta\nu_{\frac{1}{2}}$ = 30 Hz.sont mesurées pour le phosgène. Les résultats sont en bon accord avec des mesures antérieures {9,105,106} et les explications concernant la valeur des déplacements chimiques de l'oxygène et du carbone pour les différents groupes X ont également été proposées. Remarquon que:

a) les déplacements chimiques du carbone varient peu ($\delta^{13}C$ = 175 ± 15 p.p.m.) quels que soient X et R. Ceci peut être lié au fait que dans la mésomérie 1 ↔ 2

1 2

le carbone ne change pas globalement d'hybridation et que le terme paramagnétique $\sigma_p$ de blindage du carbone de 1 est identique à celui de 2. Maciel {106} a montré que dans ce type de composé c'est l'effet inductif de X qui corrèle le mieux avec les variations de $\delta^{13}C$.

b) les déplacements chimiques de l'oxygène varient fortement en fonction de X. ($\delta^{17}O \simeq 500$ p.p.m. pour X = Cl; $\simeq 350$ p.p.m. pour X = OR; $\simeq 310$ p.p.m. pour X = $NH_2$). Dans tous les cas ces déplacements chimiques sont inférieurs à ceux des cétones et aldéhydes, ce qui s'explique par une augmentation du poids de la structure mésomère 2 dans RXCO par rapport à RR'CO.
Une preuve de l'importance de cette structure est apportée, dans le cas où X=OR, par le déblindage de l'oxygène méthoxy de l'acétate de méthyle ($\delta^{17}O$ = 134 p.p.m.)

Tableau 2.8 Déplacements chimiques $^{13}C$ ($\delta_C$) et $^{17}O$ ($\delta O$), largeurs de ligne $^{17}O$ ($\Delta\nu_{\frac{1}{2}}$) des groupes carbonyle de la série RXC=O.

les mesures sont faites, sauf indication contraire à 25°. Les déplacements chimiques $^{17}O$ ($\delta_O$) sont exprimés en p.p.m. par rapport à $H_2O^{17}$, acidifiée, enrichie à 0,1% (tube capillaire); la précision des mesures varie de ±0,5 p.p.m. à ± 1 p.p.m. pour les raies larges. Les largeurs à mi-hauteur des raies 17O ($\Delta\nu_{\frac{1}{2}}$) exprimées en Hz, sont corrigées de l'élargissement provoqué par la multiplication exponentielle des signaux de précession libre. Les déplacements chimiques $^{13}C$ ($\delta_C$) sont donnés en p.p.m. par rapport au TMS, la précision est de ± 0,2 p.p.m.

| X / R | Cl | | | OH | | | OMe(a) | | | | | OEt(a) | | | | | $NH_2$ | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $\delta_C$ | $\delta_O$ | $\Delta\nu_{\frac{1}{2}}$ | $\delta_C$ | $\delta_O$ | $\Delta\nu_{\frac{1}{2}}$ | $\delta_C$ | $\delta_O$ | $\Delta\nu_{\frac{1}{2}}$ | $\delta_{OR}$ | $\Delta\nu_{\frac{1}{2}}$ OR | $\delta_C$ | $\delta_O$ | $\Delta\nu_{\frac{1}{2}}$ | $\delta_{OR}$ | $\Delta\nu_{\frac{1}{2}}$ CH | $\delta_C$(d) | $\delta_O$(e) | $\Delta\nu_{\frac{1}{2}}$ |
| H | | | | 167,3 | 253,5 | 120 | 161,5 | 359 | 30 | 137,5 | 70 | 161 | 360,5 | 43 | 109 | 75 | 167,3 | 313 | 39 (f) |
| Me | 170,1 | 502,5 | 30 | 178,1 | 250,5 | 175 | 171 | 357 | 50 | 134 | 60 | 170,3 | 359,5 | 80 | 165 | 85 | 177,8 | 313,5 | 130 (f) |
| Et | 174,4 | 495 | 55 | 181,5 | 244 | 175 | 174,4 | 350 | 74 | 130 | 85 | 173,5 | 351,5 | 95 | 161 | 105 | 181,7 | 306 | 190 (f) |
| $^{i}Pr$ | 177,6 | 493,5 | 57 | 184,1 | 242 | 165 | 176,9 | 340,5 | 90 | 127 | 90 | 176,4 | 346 | 135 | 158,5 | 140 | 185,1 | 306 | 110 (g) |
| $^{t}Bu$ | 179,8 | 496,5 | 62 | 185,8 | 240(b) | 130 (b) | 178,1 | 347,5 | 100 | 124 | 125 | 177,8 | 348 | 135 | 152 | 135 | 186,8 | 314,5 | 60 (h) |
| $^{n}Pr$ | 173,2 | 498 | 75 | 180,6 | 246,5 (c) | 140 (c) | 173,5 | 353 | 95 | 132 | 95 | | | | | | | | |
| $^{i}Bu$ | 172,4 | 501 | 100 | 180 | 248,5 (c) | 155 (c) | 172,8 | 355 | 125 | 132,5 | 145 | | | | | | | | |
| néo Pen | 171 | 504,5 | 95 | 179,2 | 253,5 (c) | 145 (c) | 171,9 | 361 | 140 | 137,5 | 150 | | | | | | | | |
| $^{n}Bu$ | | | | | | | 173,5 | 352,5 | 145 | 130 | 145 | | | | | | | | |

(a) pour les esters: $\delta_{OR}$ et $\Delta\nu_{\frac{1}{2}}$ OR représentent les déplacements chimiques et largeurs de ligne des oxygènes des radicaux méthoxy et ethoxy.

(b) valeur mesurée à 40°C et corrigée pour $\delta_O$ afin de tenir compte de la variation du déplacement chimique de l'eau de référence en fonction de la température.

(c) idem (b) à 60°C.

(d) pour la mesure de $\delta_C$, les amides sont en solution dans $D_2O/H_2O$/dioxanne, les déplacements chimiques sont rapportés au TMS par la relation: $\delta^C_{TMS} = \delta^C_{diox.} + 67,4$ppm.

(e) les $\delta_O$ des amides sont mesurés à partir du signal du nitrométhane en solution dans l'échantillon à une concentration 3M. La position de cette raie étant indépendante de la température, les déplac.chim. sont rapportés à l'eau acidifiée enrichie par la relation $\delta^O_{H_2O} = \delta^O_{CH_3NO_2} + 602,5$ppm.

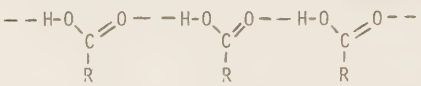
(f) valeur mesurée à 90°C.

(g) valeur mesurée à 120°C. (tube scellé).

(h) valeur mesurée à 150°C. (tube scellé).

par rapport à l'oxygène du méthoxy-2 propène ($\delta^{17}O$ - 59,5 p.p.m. {122}). Cette mésomérie explique d'ailleurs également le déblindage des oxygènes des groupes -OR des esters par rapport à ceux des éthers. (tableau 2.1. p. 35). Pour les acides les associations du type :

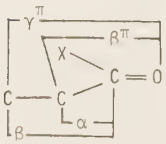
et du type:



rendent les deux atomes d'oxygène équivalents et une raie unique à $\simeq$ 240 p.p.m. est observée (cette valeur s'accorde d'ailleurs avec la moyenne des $\delta^{17}O$ des esters: $240 \simeq (350 + 130)/2$).

2.4.3. Discussion.

Les incréments des déplacements chimiques $\Delta\delta^{17}O$ et $\Delta\delta^{13}C$ des groupes carbonyle dans la série RXC=O résultant de l'augmentation de la substitution de la chaîne alkyle R par des méthyles sont résumés dans les tableaux 2.9 et 2.10 pour les différents groupes X étudiés (avec un rappel des effets correspondants dans la série aldéhydes et cétones). Nous utiliserons la notation définie dans le chapitre 2.3 pour caractériser ces effets de substituant. Le schéma ci-dessous en est un rappel :



Un signe positif correspond à un déblindage.

Tableau 2.9. : $\Delta\delta^{17}O$ (p.p.m.)

| Comparaison des groupes alkyles R | Addition correspondante | X | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | H | Me | Cl | OMe | OEt | OH | $NH_2$ |
| R=Me à R=H | 1 Me en $\beta^\pi$ | | 23 | | -2 | -1 | -3 | 3,5 |
| R=Et à R=Me | 1$^{er}$ Me en $\gamma^\pi$ | -12,5 | -11,5 | -7,5 | -7 | -8 | -6,5 | -5,5 |
| R=$^{i}$Pr à R=Et | 2$^{e}$ Me en $\gamma^\pi$ | -5 | -0,5 | -1,5 | -3,5 | -5,5 | -2 | -2 |
| R=$^{t}$Bu à R=$^{i}$Pr | 3$^{e}$ Me en $\gamma^\pi$ | -10,5 | 4 | 3 | 1 | 2 | -2 | 8,5 |

Tableau 2.10 : $\Delta\delta^{13}C$ (p.p.m.)

| Comparaison des groupes alkyles R | Addition correspondante | X | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | H | Me | Cl | OMe | OEt | OH | $NH_2$ |
| R=Me à R=H | 1 Me en α | | 5,3 | | 9,4 | 9,3 | 10,8 | 10,5 |
| R=Et à R=Me | 1$^{er}$ Me en β | 2,8 | 2,1 | 4,3 | 3,4 | 3,5 | 3,4 | 3,9 |
| R=$^{i}$Pr à R=Et | 2$^{e}$ Me en β | 1,9 | 3 | 3,2 | 2,5 | 2,6 | 2,6 | 3,4 |
| R=$^{t}$Bu à R=$^{i}$Pr | 3$^{e}$ Me en β | - 0,1 | 0,8 | 2,2 | 1,2 | 1,4 | 1,7 | 1,7 |

La première ligne du tableau 2.9 correspond à l'effet $\beta^{\pi}$ d'un groupe méthyle sur l'oxygène. On observe une variation importante de ce terme en fonction de X qui conduit même à un déblindage dans les amides. Ceci confirme l'hypothèse que les modifications de polarité de C=O jouent un rôle important dans la formation des déplacements chimiques puisque dans le tableau, le changement de X vers la droite correspond à une augmentation du poids de la structure 2 dans la mésomérie du carbonyle et que l'effet β sur un oxygène $sp^3$ est un déblindage de 30 p.p.m. (valeur déterminée dans les éthers : tableau 2.1. p. 35).

Les effets $\gamma^{\pi}$ des groupes méthyle sur l'oxygène (2$^{e}$, 3$^{e}$ et 4$^{e}$ ligne du tableau 2.9) varient également fortement par ligne et par colonne. Pour la série des aldéhydes et cétones nous avons proposé une explication liant ces variations à la conformation des composés (destruction de symétrie, présence d'interactions H-H 1-4: paragraphe 2.3.7 ). Pour d'autres groupes X, cette explication est toujours valide mais les changements observés sont à mettre également en relation avec la mésomérie 1 ↔ 2 et les effets γ provoqués par des groupes méthyles sur un oxygène $sp^3$. Dans les éthers, nos travaux ont montré que l'addition d'un carbone en position γ gauche d'un oxygène correspond à un blindage de -10 p.p.m. alors qu'un déblindage de 5 p.p.m. est observé lorsque le carbone est en position γ anti. En conséquence, la mésomérie 1 ↔ 2 a peu d'influence sur les effets γ car à la fois $\gamma^{\pi}$ et γ peuvent être des blindages et des déblindages.

Puisque les $\delta^{13}C$ varient faiblement en fonction de X et dépendent principalement de l'effet inductif de ce groupe {106}, l'effet α (première ligne du tableau 2.10) est environ constant sauf pour X = Me, ce radical étant caractérisé par un effet inductif notablement différent. La constance des effets β et les différences pour X = Me,H (2$^{e}$, 3$^{e}$ et 4$^{e}$ ligne du tableau 2.10) admettent les mêmes explications.

L'atténuation de l'effet β dans une colonne résultant de l'addition de méthyles n'est pas spécifique aux carbonyles puisque le même phénomène est noté dans les alcanes {46}.

2.4.4. Conclusion.

Ce travail confirme que les déplacements chimiques $^{17}O$ et $^{13}C$ du groupe carbonyle dans la série RXC=O sont liés aux modifications de la polarité des liaisons C=O. Les résultats montrent que ces paramètres peuvent s'interpréter en fonction de l'importance de la structure $^{\oplus}X = \overset{R}{\underset{R}{C}} - O^{\ominus}$ dans la mésomérie du carbonyle. Malheureusement les effets $\gamma^{\pi}$ et leurs irrégularités ne sont pas éclaircis pour autant. De plus les conséquences des répulsions entre groupes en position α du carbonyle n'apparaissent pas ici. Ceci nous a amené à mesurer les diverses constantes de couplage spin-spin présentées dans le chapitre suivant.

## 2.5. Constantes de couplage spin-spin ($^{1}H$-$^{13}C$) et ($^{13}C$-$^{13}C$) dans une série d'aldéhydes et de cétones aliphatiques.

### 2.5.1. Introduction.

Les effets $\beta^{\pi}$ et $\gamma^{\pi}$ représentatifs des déplacements chimiques $\delta^{17}O$ dans la série aldéhydes et cétones ainsi que les irrégularitésde ces effets sont mis en relation dans le chapitre 2.3 avec la conformation moléculaire et les interactions stériques existant dans ces composés. Les couplages spin-spin étant sensibles à ces facteurs on peut espérer obtenir des renseignements significatifs et arriver à une meilleure compréhension de ces termes par la mesure des constantes de couplage $J_{CH}$ et $J_{CC}$ dans ces molécules.

### 2.5.2. Résultats.

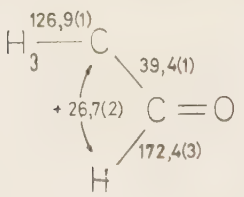
Les constantes de couplage spin-spin ($^{1}H$-$^{13}C$) et ($^{13}C$-$^{13}C$) de quatre aldéhydes RHCO et de quatre cétones RMeCO avec R = Me, Et, $^{i}Pr$ et $^{t}Bu$ sont rassemblées dans les figures 2.5 et 2.6. Dans ces figures, les valeurs que nous avons mesurées sur des échantillons non enrichis en $^{13}C$ en solution dans 10 % poids de $C_6D_6$ sont notées sans indication de référence. La précision sur ces mesures est de ± 0,3 Hz. Nous avons également remesuré quelques constantes dont les valeurs s'accordent avec celles du tableau 2.6. ( par exemple dans les groupes R = Et, $^{i}Pr$, $^{t}Bu$ des cétones, $^{1}J_{CC}$ = 35,8 Hz; 34,6 Hz et 34,9 Hz respectivement). Par contre dans le cas du couplage $^{1}J_{CC}$ entre les carbones du méthyle et du carbonyle de l'éthyl méthyl cétone, nous mesurons une constante de 40,2 Hz, valeur en désaccord avec celle de 38,4 Hz déterminée par Gray et Coll. {126}. Des mesures répétées montrent que la valeur que nous obtenons est correcte. Notons encore que la haute résolution de l'appareil Bruker WP-60 équipé en mode Fourier que nous avons utilisé a permis la mesure de nouvelles constantes de couplage $^{2}J_{CC}$ relativement petites. (figure 3.3. p.101 ).

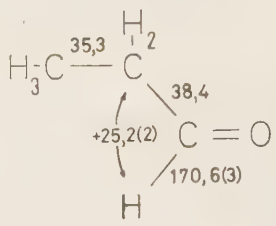
### 2.5.3. Discussion

#### 2.5.3. A. Couplages $^{1}J$ ($^{13}C$-$^{13}C$) dans les groupes R = Et, $^{i}Pr$, $^{t}Bu$.

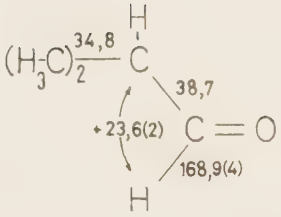
Summerhays et Maciel {123} ont étudié ces couplages. Nous ne les discuterons point ici, ces auteurs ayant montré qu'ils dépendaient de l'hybridation, des effets électroniques et des effets stériques.

Figure 2.5 : Constantes de couplage spin-spin ($^{1}H$-$^{13}C$) et ($^{13}C$-$^{13}C$) dans les aldéhydes (en Hz).




sans indication : mesures personnelles(±0,3Hz)
(1)Gray et coll. J.Magn.Resn.1,41,(1969)
(2)Yamamoto et coll. Mol.Phys.17,249,(1969)
(3)Hammaker Can.J.Chem.43,2916,(1965)
(4)Malinowsky et coll. J.Am.Chem.Soc.84,2649,(1962)



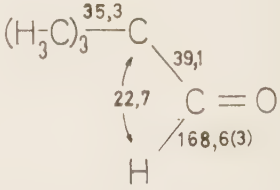
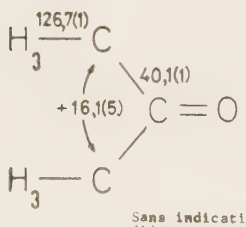
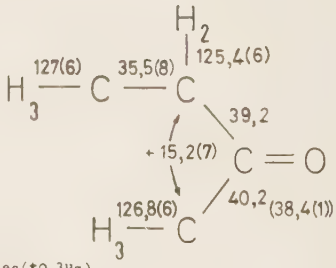
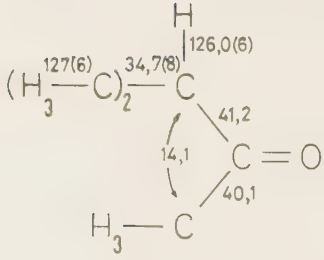



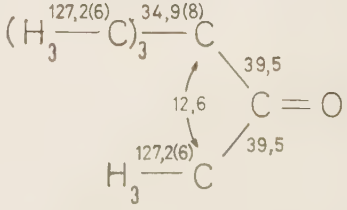

Figure 2.6 : Constantes de couplage spin-spin ($^{1}H$-$^{13}C$) et ($^{13}C$-$^{13}C$) dans les cétones (en Hz).




Sans indication : mesures personnelles(±0,3Hz)
(1)Gray et coll.J.Magn.Reson.1,41,(1969)
(5)Dreeskamp et coll. Mol.Phys.19,429,(1969)
(6)Jackmann et coll. J.Chem.Soc.B,1970,102
(7)Weigert et coll. J.Am.Chem.Soc.94,6021,(1972)
(8)Summerhays et coll. J.Am.Chem.Soc.94,8348,(1972)



2.5.3. B Couplages $^{1}J$ ($^{1}H$-$^{13}C$) et $^{1}J$ ($^{13}C$-$^{13}C$) des atomes en $\alpha$ du carbonyle avec le carbone C=O.

Les valeurs de ces constantes de couplage s'échelonnent, selon les figures 2.5 et 2.6 de la façon suivante :

(a) J H-C(O) de Me > Et > $^{i}$Pr > $^{t}$Bu
(b) J (R)C-C(O) de Me > $^{t}$Bu > $^{i}$Pr > Et
} dans les aldéhydes

(c) J (R)C-C(O) de $^{i}$Pr > Me > $^{t}$Bu > Et
(d) J ($H_3$)C-C(O) de Me ≃ Et ≃ $^{i}$Pr > $^{t}$Bu
} dans les cétones

L'ordre dans la ligne (a) est lié à la règle d'additivité des effets de substituant sur les constantes de couplage J H-C(O) mise en évidence par Malinowsky {124} et Hammaker {125} dans une série d'aldéhydes substitués. Ces auteurs ont montré que cette règle était une conséquence de la relation plus générale associant linéairement les couplages $J^{13}C$-$^{1}H$ au caractère s des orbitales hybrides de l'atome de carbone.

La divergence de la ligne (a) avec les autres et plus particulièrement avec la ligne (d) est en bon accord avec les observations de Maciel et coll. {126} sur une série de composés acétyles différemment substitués $CH_3COX$. Selon ces auteurs la distribution des valeurs observées, ( J ($H_3$)C-C(O) = 39,4 à 58,8 Hz suivant X) est beaucoup plus importante que ne le laissent prévoir les arguments basés sur les changements de charge nucléaire ou les changements d'hybridation dans ces composés. Les variations de J H-C(O) et J C-C(O) semblent donc avoir des origines différentes.

Une étude similaire a été faite par les mêmes auteurs {127} concernant l'effet de l'addition de groupes méthyle en $C_A$ sur les couplages $J_{C_A-C_B}$ d'une série de nitriles $C_A-C_B\equiv N$. Pour ces composés, les constantes de couplage diminuent lorsqu'on augmente la substitution. Bien que cette diminution soit en accord qualitatif avec celle du pourcentage de caractère s de la liaison $C_A$-$C_B$, une interprétation plus quantitative est proposée à partir d'un modèle de liaison C-C localisée.

Dans les aldéhydes et cétones, les valeurs de J(R)C-C(O) varient de façon aléatoire lorsqu'on augmente le nombre de méthyles sur $C_A$ (ligne (b) et (c)) ce qui ne correspond pas du tout à la diminution systématique observée dans les nitriles. L'origine de ces variations est donc difficile à déterminer.

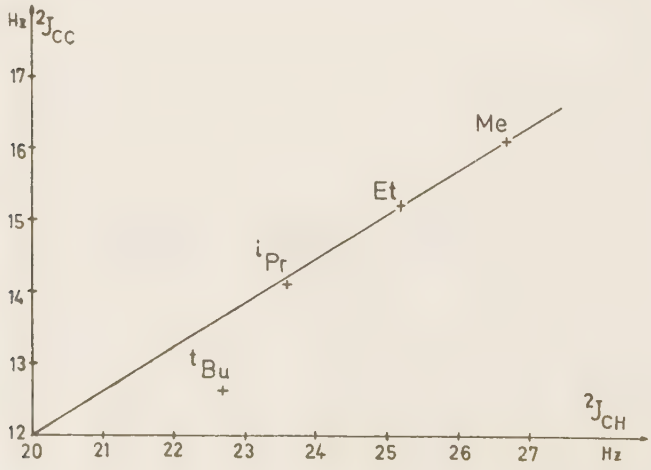
2.5.3. C Couplages $^2J$ ($^{13}C$-$^1H$) et $^2J$ ($^{13}C$-$^{13}C$) entre atomes en $\alpha$ du carbonyle.

Les constantes $^2J_{CH}$ entre atomes en position $\alpha$ du groupe carbonyle ont été étudiées par Yamamoto et coll. {128}. Leur valeur élevée est liée à une délocalisation des doublets électroniques de l'oxygène dans des orbitales de symétrie adéquate des atomes en $\alpha$ de C=O. Des calculs M.O. effectués sur la base d'une théorie élaborée par Pople et Bothner-By {129} vérifient cette interprétation mais sont incapables d'expliquer la diminution systématique des couplages $^2J_{CH}$ observée lorsqu'on augmente la substitution dans les aldéhydes aliphatiques RCHO où R = Me, Et, $^i$Pr, $^t$Bu (figure 2.5.).

La même tendance est notée pour les constantes $^2J_{CC}$ entre atomes de carbone en $\alpha$ de C=O dans les méthyl cétones RCOMe (figure 2.6.) : $^2J_{CC}$ de R = Me > Et > $^i$Pr > $^t$Bu. Marshall et coll. {90} ont mis en évidence une relation générale entre les couplages $J_{CC}$ et $J_{CH}$ du type $J_{CC} = k \cdot J_{CH}$ où $k \simeq 0{,}7$. Cette relation est vérifiée dans le cas des couplages $^2J_{CC}$ des cétones et $^2J_{CH}$ des aldéhydes étudiés ici ($k = 0{,}60$; figure 2.7 ), sauf pour la tertiobutyl méthyl cétone qui montre une $^2J_{CC}$ anormalement basse. Cette exception est à mettre en relation avec les déformations géométriques existant dans cette molécule du fait de la présence d'interactions stériques H-H 1-4.

Figure 2.7: Relation entre les couplages $^2J_{CH}$ et $^2J_{CC}$ des atomes en $\alpha$ du carbonyle dans les aldéhydes RCHO et les cétones RMeCO (R= Me,Et,$^i$Pr,$^t$Bu)

les valeurs exactes des couplages sont données dans les figures 2.5. et 2.6.



2.5.4. Conclusion.

Les modifications des couplages $^1J_{HC}$ et $^1J_{CC}$ des atomes en $\alpha$ du carbonyle avec le carbone de ce groupe ne permettent pas de conclure quant à la variation de l'angle $C_\alpha$-CO-$H_\alpha$, ou $C_\alpha$-CO-$C_{\alpha'}$. Les couplages $^2J_{CH}$ et $^2J_{CC}$ entre atomes en $\alpha$ du carbonyle diminuent régulièrement lorsqu'on augmente la substitution du groupe alkyle par des méthyles. La diminution la plus importante est mesurée pour la tertiobutyl méthyl cétone où les interactions stériques tendant à augmenter l'angle $C_\alpha$-CO-$C_\alpha$, sont inévitables. Il est donc vraisemblable que de faibles modifications d'angle aient un effet important sur ces $^2J$ et de ce fait, il est compréhensible que Yamamoto et coll. {128} ne puissent pas rendre compte de ces variations.

## 2.6. Constantes de couplage quadrupolaire de l'oxygène des groupes carbonyle.

### 2.6.1. Introduction.

Nous avons déterminé dans le chapitre 2.2. une série de C.C.Q. d'éthers cycliques. Dans le but de comparer les valeurs obtenues à celles des C.C.Q. d'oxygène de groupes carbonyle nous avons calculé, selon la même méthode, les constantes de couplage quadrupolaire $^{17}O$ de la cyclohexanone et d'une série d'aldéhydes aliphatiques RHCO où R = Me, Et, $^{i}Pr$, $^{t}Bu$.

### 2.6.2. Résultats et précision des mesures.

La liste des C.C.Q. et les paramètres nécessaires à leur détermination sont donnés dans le tableau 2.11.

Tableau 2.11. Constantes de couplage quadrupolaire $^{17}O$ d'une série d'aldéhydes et de la cyclohexanone. Paramètres utilisés pour leur détermination.

Les détails concernant l'obtention des paramètres sont donnés dans le texte ( paragraphe 2.2.2. p. 45).

| Composé | $\Delta\nu_{1/2}$-$^{17}O$ exp Hz | $T_1$-$^{13}C$ exp s | NOE exp | $T_{1,D}$-$^{13}C$ s | $\tau_r$ ps | $\eta$ | $\frac{e^2qQ}{h}$ MHz. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 103 | 1 7,4<br>2 7,9<br>3 7,6 | 1,9<br>2,0<br>2,0 | 7,7<br>7,9<br>7,6 | 2,85<br>2,70 } 2,78<br>2,80 | 0,69 | 10,2 |
| $CH_3{}^{*}CHO$ | 17,5 | * 10,0 | 0,23 | 36,4 | 0,49 | 0,69 | 10,1 |
| $CH_3CH_2{}^{*}CHO$ | 33 | * 17,0 | 0,50 | 67,6 | 0.65 | 0,69 | 12,0 |
| $(CH_3)_2CH{}^{*}CHO$ | 32 | * 16,6 | 0,53 | 62,3 | 0,71 | 0,69 | 11,3 |
| $(CH_3)_3C{}^{*}CHO$ | 36 | * 15,4 | 0,68 | 45,0 | 1,01 | 0,69 | 10,1 |

Ces données nécessitent les remarques suivantes :

a) Pour les aldéhydes, la largeur à mi-hauteur de la raie $^{17}O$ est peu modifiée par la présence d'un couplage spin-spin $^{2}J$ ($^{17}O$-$^{1}H$)≈ 4 Hz (tableau 2.13 p.81).

b) Les effets Overhauser sur les carbones du carbonyle des aldéhydes sont petits. Comme la précision des mesures est au mieux de ± 0,1 (unité NOE), les erreurs relatives sur ces paramètres sont respectivement supérieures ou égales à 50 %, 20 %, 20 %, 15 % pour R = Me, Et, $^{i}Pr$, $^{t}Bu$. Les carbones protonés de la cyclohexanone ont des effets Overhauser pratiquement complets et la precision sur ces mesures est de l'ordre de 5 à 10 %. (paragraphe 3.5.2.)

c) Comme la R.M.N. ne permet que la détermination du produit $(\frac{e^2qQ}{h})\cdot(1+\frac{\eta^2}{3})$ nous avons adopté, pour calculer la C.C.Q. dans la cyclohexanone et les aldéhydes du tableau, un paramètre d'asymétrie constant de $\eta = 0,69$. Cette valeur a été mesurée par spectroscopie micro-onde pour le formaldéhyde gazeux {123}. Une variation de ce paramètre de ± 0,1 correspond à une variation de la valeur de la C.C.Q. de ± 2 %.

En admettant la constance du paramètre d' asymétrie et une erreur sur les mesures de $T_1$ et de $\Delta\nu_{\frac{1}{2}}$ - $^{17}O$ de 10 %, les C.C.Q. sont déterminées avec une précision de l'ordre de 35 % pour R = Me; 20 % pour R = Et, $^{i}Pr$; 17 % pour R = $^{t}Bu$ et 12 % pour la cyclohexanone.

En prenant comme référence la valeur la moins entachée d'erreur (cyclohexanone), il est donc possible de conclure que la C.C.Q. de l'oxygène des groupes carbonyle de la série étudiée ici est de 10,2 ± 1,2 MHz.

2.6.3. Discussion.

La valeur de 10,2 ± 1,2 MHz est en accord avec celle de 12,37 MHz obtenue à partir du spectre micro-onde du formaldéhyde gazeux {133}. On s'attend en effet à une diminution de la C.C.Q. d'une part en passant de la phase gazeuse à la phase liquide {52}, d'autre part en substituant les hydrogènes du formaldéhyde par un ou des groupes alkyle ; (augmentation du poids de la structure mésomère $\overset{\oplus}{R}=\underset{\overset{|}{R}(H)}{C}-O^{\ominus}$ donc de la densité électronique sur l'oxygène).

Cette valeur s'accorde également avec la C.C.Q. moyenne de 11,3 MHz.mesurée par R.Q.N. dans une série de quinones solides {136}.

Au vu des imprécisions de la méthode de détermination utilisée ici, les différentes valeurs de C.C.Q. sont difficilement comparables entre elles. Une comparaison intéressante peut se faire cependant entre la C.C.Q. des éthers (11,3 ± 1,4 MHz : chapitre 2.2) et la C.C.Q. des composés carbonylés. Le rapport C.C.Q. (COC) /C.C.Q. (C=O) est de 1,1. Dans un substrat qui possède les deux types d'oxygène et qui se réoriente isotropiquement, le signal de l'oxygène simplement lié devrait donc être $(1,1)^2 \simeq 1,2$ fois plus large que le signal de l'oxygène du carbonyle.

Cette prévision est vérifiée dans le cas des esters RCOOMe et RCOOEt où R est un groupe alkyle (tableau 2.8 p. 67). Dans ce tableau, tous les signaux des oxygènes univalents sont plus larges ou de même largeur que les signaux des oxygènes des carbonyles. Pour les douze esters étudiés, la moyenne du rapport $\Delta\nu_{\frac{1}{2}}$ (C-O-C)/ $\Delta\nu_{\frac{1}{2}}$ (C=O) est 1,1 ± 0,1.

La comparaison peut se faire également dans les lactones (tableau 2.12.)

Tableau 2.12. Largeurs de ligne et déplacements chimiques $^{17}O$ dans quelques lactones.

les déplacements chimiques $\delta^{17}O$ sont exprimés en p.p.m. par rapport à $H_2O^{17}$ acidifiée enrichie à 0,1 % (tube capillaire), la précision des mesures varie de ± 0,5 p.p.m.à ± 1 p.p.m. pour les raies larges (> 150 Hz.).Les largeurs à mi-hauteur des raies $\Delta\nu_{\frac{1}{2}}$, exprimées en Hz, sont corrigées de l'élargissement provoqué par la multiplication exponentielle des signaux de précession libre, précision des mesures de l'ordre de 10 %. Température : 25°C.

| lactones | C=O | | C-O-C | | $\frac{\Delta\nu_{\frac{1}{2}}\ (COC)}{\Delta\nu_{\frac{1}{2}}\ (C=O)}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| | $\delta^{17}O$(p.p.m.) | $\Delta\nu_{\frac{1}{2}}$(Hz) | $\delta^{17}O$(ppm) | $\Delta\nu_{\frac{1}{2}}$(Hz) | |
| β propiolactone | 339,5 | 32 | 235 | 63 | 1,97 |
| γ butyrolactone[a)] | 333 | 65 | 173,5 | 105 | 1,62 |
| δ valerolactone | 360 | 110 | 162,5 | 160 | 1,45 |
| ε caprolactone | 370,5 | 180 | 179,5 | 300 | 1,66 |

a) Les déplacements chimiques C=O et C-O-C de 319 p.p.m. et 160 p.p.m.(mesures indirectes), ainsi que les largeurs de lignes C=O et C-O-C de 67 Hz et 102 Hz ont été mesurés par ailleurs pour cette lactone {168}.

La dernière colonne montre que dans les lactones, le rapport $\Delta\nu_{\frac{1}{2}}$ (COC)/$\Delta\nu_{\frac{1}{2}}$ (C=O) varie passablement. Le rapport moyen de 1,7 ± 0,3 est d'autre part plus élevé que le rapport prévu. Si l'hypothèse de l'isotropie du mouvement de ces molécules est valide, les C.C.Q. des oxygènes des lactones sont donc dans le rapport : C.C.Q. (COC)/C.C.Q. (C=O) $\approx\sqrt{1,7} \sim 1,3 \pm 0,1$.

Remarquons en dernier lieu que les raies des acides carboxyliques (tableau 2.8. p. 67) sont systématiquement plus larges que celles des esters. Ceci est dû avant tout à des effets de viscosité et non à une modification de la C.C.Q. des oxygènes. Les acides sont en effet beaucoup plus visqueux que les esters (par exemple: $CH_3COOH$ à une viscosité absolue de 12,2 millipoise à 20°C alors que les viscosités de $CH_3COOMe$ et $CH_3COOEt$ dans les mêmes conditions sont de 3,9 et 4,5 mp. {177}. Les temps de corrélation de réorientation $\tau_r$ des oxygènes des acides seront donc supérieurs aux $\tau_r$ des oxygènes des esters et les raies plus larges ($^1/T_q = \pi\Delta\nu_{\frac{1}{2}}$ est proportionnel à $\tau_r$ : expression 1.60).

2.6.4. Conclusion.

Dans la cyclohexanone et les aldéhydes RCHO (R = Me, Et, $^{i}$Pr, $^{t}$Bu), la valeur de la C.C.Q. de l'oxygène déterminée indirectement par R.M.N.-$^{13}$C et $^{17}$O est 10,2 ± 1,2 MHz. Par comparaison avec la valeur 11,3 ± 1,4 MHz obtenue pour les éthers aliphatiques (chapitre 2.2.), cette quantité explique l'observation selon laquelle les signaux des oxygènes univalents des esters sont généralement légèrement plus larges que les signaux des oxygènes doublement liés. L'examen des largeurs de ligne dans les lactones semble indiquer qu'il existe une différence plus importante dans les C.C.Q. des oxygènes C-O-C et C=O de ces composés.

C. PARAMETRES GENERAUX DE R.M.N.-$^{17}O$.

2.7. Constantes de couplage spin-spin à longue distance entre $^{17}O$ et $^{1}H$.

2.7.1. Introduction

La seule constante de couplage à longue distance entre l'oxygène et un noyau X mesurée à ce jour est $^{2}J$ ($^{17}O$-$^{19}F$) = 39 ± 6 Hz dans le fluorure d'acétyle {87}. Pour X = H, seules quelques constantes selon une liaison $^{1}J$ ont été mesurées pour l'eau {75 à 78}: 90 ± 2 Hz {78}, le méthanol et l'éthanol {79}: 85 ± 2 Hz. La R.M.N. de l'oxygène en mode Fourier avec un aimant de haute résolution permet l'observation de raies non élargies par modulation, saturation, balayage trop rapide ou inhomogénéité du champ magnétique et facilite la recherche des couplages. Dans ce qui suit nous analysons la forme des signaux R.M.N.-$^{17}O$ de quelques composés organiques de façon à extraire des constantes de couplage à longue distance $^{17}O$-$^{1}H$ nal ou non résolues du fait de la largeur de ces signaux. Cette analyse fournit aussi les valeurs des largeurs à mi-hauteur corrigées des couplages qui sont utilisées pour la détermination des constantes de couplage quadrupolaire (chapitres 2.2 et 2.6.)

2.7.2. Méthode d'analyse de la forme des raies.

La raie d'absorption R.M.N. d'un noyau non couplé est une courbe de Lorentz (équation (1.10.)). La largeur d'une lorentzienne à un dixième de sa hauteur est égale à 3 fois sa largeur à mi-hauteur. Lorsque ceci n'est pas vérifié sur une courbe expérimentale on s'attend à un couplage. Dans ce cas nous avons analysé la forme de la courbe à l'aide d'un programme fortran nommé FORMOX. Ce programme calcule une série de spectres en fonction de diverses valeurs de largeurs à mi-hauteur et de constantes de couplage et recherche le meilleur accord avec le spectre expérimental. L'examen du programme FORMOX et le traitement des courbes soumises à l'analyse sont développés dans la partie expérimentale (paragraphes 3.4.3 et 3.6.2).

2.7.3. Résultats.

Les constantes de couplage à longue distance J ($^{17}O$-$^{1}H$) et les largeurs à mi-hauteur calculées par analyse de la forme du signal sont données dans le tableau 2.13. Le spectre R.M.N.-$^{17}O$ du formiate de méthyle à 25°C est constitué d'un singulet et d'un doublet de séparation 36 Hz (figure 2.8.). A 76° C le doublet est mieux résolu, (séparation 42 Hz) tandis qu'à -30° C, seule une raie large est observée (figure 2.9.). L'analyse de la forme de raie à basse température indique qu'il s'agit en réalité d'une superposition de deux lorentziennes de largeur $\Delta\nu_{\frac{1}{2}}$ = 61 Hz et de séparation 40 ± 3 Hz.

Tableau 2.13 : Constantes de couplage spin-spin $J(^{17}O-^{1}H)$ calculées par FORMOX.

| substance | type d'oxygène | temp. °C | $\Delta\nu_{1/2}$ expérimental Hz (a) | $\Delta\nu_{1/2}$ calculé Hz (b) | type de couplage (c) | J calculé Hz(b) | multiplicité (d) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| oxirane | ROR | 25 | 26 | 19 | $^{2}J_{g}$ | 5 | quint. |
| oxetane | ROR | 80 | 28 | 24 | $^{2}J_{g}$<br>$^{3}J$ | 4<br>0 | quint.≃<br>quint.+triplet |
| acetaldhyde | C=O | 25 | 17,5±0,5 | 15±1 | $^{2}J_{\pi}$<br>$^{3}J$ | 4<br>0 | doublet≃<br>doubl.+quadr. |
| acétone | C=O | 90 | 26 | 26 | $^{3}J$ | 0 | sept.≃ sing. |
| formiate de méthyle | OR | 76 | 25 | 18 | $^{2}J_{\sigma}$<br>$^{2}J_{g}$ | 43<br>5 | doubl.+quadr. |
| | | -30 | 95±3 | 61±3 | $^{2}J_{\sigma}$<br>$^{2}J_{g}$ | 40±3<br>5±3 | doubl.+quadr.≃<br>doublet |
| | C=O | 76 | 25 | 17 | $^{2}J_{\pi}$ | 10 | doublet |
| formiate d'éthyle | OR | 90 | 33(e) | 29 | $^{2}J_{\sigma}$ | 42 | doublet |
| acide formique | $C\begin{matrix}O\\O\end{matrix}$ | 97 | 51±2 | 36 | $(^{2}J_{\sigma}+^{2}J_{\pi})/2$ | 20 | doublet |

(a)erreur ±1Hz sauf indication contraire.

(b)erreur ±2Hz sauf indication contraire.

(d)multiplicité donnant les meilleurs résultats.

(e)difficile à estimer (doublet mal résolu).

(c)nomenclature adoptée pour le type de couplage:

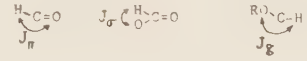
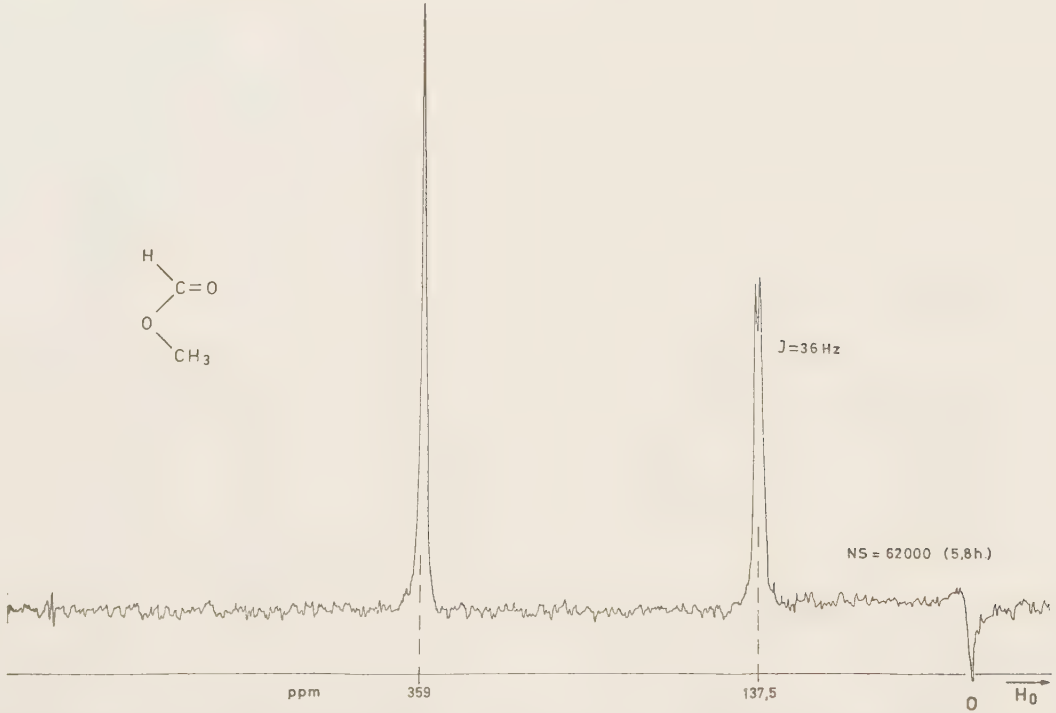
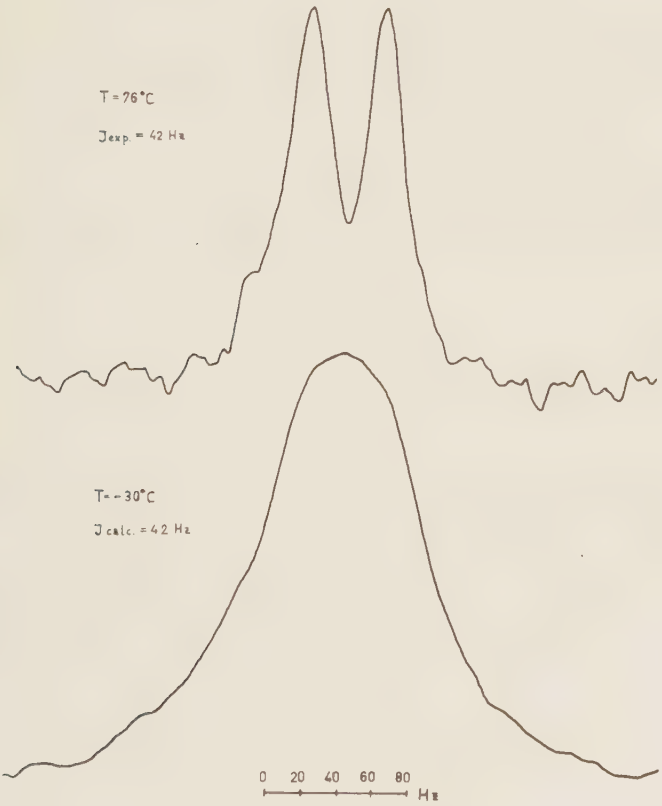


figure 2.8 : spectre R.M.N.-$^{17}O$ du formiate de méthyle.




Conditions expérimentales : largeur spectrale : 12195,1 Hz, digitalisation du FID sur 8192 points, pulsations de 55 µs (90°), nombre d'accumulations : 62'000 (durée: 5,8 h.), élargissement par multiplication exponentielle du FID: 10 Hz. Un temps mort de 400 µs entre la fin de l'impulsion et l'ouverture du récepteur ne permet pas l'obtention d'une phase correcte pour tous les signaux (le signal de référence de l'eau est presque inversé).

figure 2.9 : Formiate de méthyle. Spectres R.M.N.-$^{17}$O du groupe méthoxy à 76°C et -30°C.

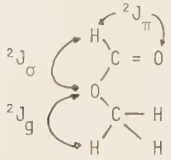



Conditions de mesure : largeur spectrale : 1201,9 Hz à 76°C et 3012 Hz à -30°C, digitalisation du FID sur 4096 points et élargissement par multiplication exponentielle du FID de 3 Hz dans les deux cas. Nombre d'accumulations : 30'800 (14,5 h.) à T = 76°C et 26'600 (5 h.) à T = -30°C.

D'autres signaux de résonance sont visiblement de forme complexe: à 90°C la raie de l'oxygène du groupe éthoxy du formiate d'éthyle est un doublet mal résolu de séparation 39 Hz environ; de même, le signal de l'acide formique à 97°C est un doublet encore moins bien résolu de séparation estimée à 13 Hz. Le programme appliqué à ces deux cas, calcule des constantes de couplage $^2J$ ($^{17}O$-$^1H$) de 42 et 20 Hz respectivement. D'autres composés organiques (éthers cycliques, acétaldéhyde, acétone) possédant des raies de largeur à mi-hauteur relativement faible qui ne sont pas des lorentziennes uniques parfaites ($\Delta\nu_{\frac{1}{10}} \neq 3\cdot\Delta\nu_{\frac{1}{2}}$) ont été soumis à l'analyse. Le splitting des signaux expérimentaux de ces composés n'est plus visible.

2.7.4. Discussion.

Pour le formiate de méthyle, trois constantes de couplage géminées sont possibles. Dans la suite, elles seront désignées $^2J_\sigma$, $^2J_\pi$, $^2J_g$ d'après le schéma ci-dessous :




Le couplage $^2J_\sigma$ = 43 ± 2 Hz mesuré et calculé semble élevé par comparaison aux couplages $^1J$ ($^{17}O$-$^1H$) présentés dans l'introduction. Il est cependant possible de comparer cette valeur à celle des couplages $^2J_{HX}$ dans la série HXC=O où X = H {130} $^{13}C$ {128}, $^{15}N$ {131} par le biais des constantes de couplage réduites $^2K$. (expression (1.70)). Généralement, les valeurs de K augmentent lorsque le numéro atomique des noyaux couplés augmente {91}. Les valeurs rassemblées dans le tableau 2.14 suivent cette tendance et dans cette optique, la valeur $^2K(^{17}O$-$^1H) = 26,4\cdot10^{20}cm^{-3}$ n'est pas exceptionnelle.

tableau 2.14. Constantes de couplage $^2J_{HX}$ et $^2K_{HX}$ dans $\begin{matrix} H \\ \diagdown \\ X \end{matrix}\!\!>\!C = O$

| X | $^2J_{HX}$ Hz | $^2K_{HX}$ $10^{20}$ $cm^{-3}$ |
|---|---|---|
| H | 40 | 3,3 |
| $^{13}CH_3$ | 26,7 | 8,8 |
| $^{15}NH_2$ | 19 | 15,6 |
| $^{17}CH_e$ | 43 | 26,4 |

Les valeurs de $^2J_\pi$ et $^2J_g$ semblent normales par comparaison avec les couplages $^2J(^{13}C-^1H)$ des fragments vinyle et éthyle {24,90}.

Pour l'acide formique, on n'observe qu'un seul signal R.M.N.-$^{17}O$ pour les oxygènes et seul un couplage moyen entre $J_\sigma$ et $J_\pi$ peut être mesuré. Si les constantes de couplage sont inchangées par rapport à celles du formiate de méthyle, leur moyenne sera , selon leur signe relatif, égale à leur demi-somme (27 Hz) ou à leur demi-différence (17 Hz). La valeur expérimentale (20 Hz) étant plus proche de la demi-différence que de la demi-somme, les constantes de couplage $J_\sigma$ et $J_\pi$ doivent être de signe différent dans le formiate de méthyle.

Pour l'oxiranne, le spectre doit être en principe un quintuplet d'intensité 1/4/6/4/1. Pour J = 5,5 Hz, la différence entre le spectre expérimental et le spectre calculé est de 0,6 % alors qu'elle est de 3 % dans l'hypothèse d'une lorentzienne unique. Le calcul de six spectres différents donne toujours le même résultat : $^2J_g = 5,5 \pm 0,5$ Hz.

Le spectre de l'oxetanne peut aussi être traité au premier ordre comme étant un quintuplet. Des mesures faites à 80° C donnent $^2J_g = 4,5 \pm 1$ Hz. Aucune amélioration n'est apportée en introduisant en plus de la constante géminée une constante de couplage vicinale $^3J$ entre l'oxygène et les protons ce qui semble indiquer que la valeur de ce couplage est faible.

De même, pour l'acétone et l'acétaldéhyde, aucun couplage vicinal $^3J$ ($^{17}O-^1H$) n'est décelable, les résultats de l'analyse étant équivalents lorsqu'on traite les courbes respectivement comme singulet et doublet au lieu de septuplet et doublet de quadruplet.

2.7.5. Conclusion.

Pour les éthers cycliques, l'acétaldéhyde et l'acétone, les constantes de couplage déterminées se groupent de la façon suivante :

$$^2J\left(\overset{H}{\diagdown}\!\!\overset{\curvearrowright}{C}\!-O-R\right) \simeq {}^2J\left(\overset{H}{\diagdown}\!\!\overset{\curvearrowright}{C}\!=O\right) \simeq 4\text{-}5 \text{ Hz}$$

$$^3J\left(H\overset{\curvearrowright}{-C}-C-O-R\right) \simeq {}^3J\left(H\overset{\curvearrowright}{-C}-C=O\right) \sim 0 \text{ Hz}$$

Des constantes de couplage plus importantes entre l'hydrogène en $\alpha$ du carbonyle et l'oxygène des groupes -OR et C=O ont été mesurées ou calculées pour les formiates de méthyle et d'éthyle. La valeur obtenue pour l'acide formique laisse supposer que ces différentes constantes sont de signe opposé.

L'intérêt de l'analyse de la forme des signaux réside également dans le fait qu'on obtient leur largeur corrigée des couplages non résolus, ces paramètres étant utilisés par ailleurs pour la détermination de constantes de couplage quadrupolaire.

# TROISIEME PARTIE : PARTIE EXPERIMENTALE.

## 3.1. Application de la R.M.N.P.F.T. à l'oxygène 17.

Dans l'expérience R.M.N. en onde continue (R.M.N.C.W.) on utilise, afin d'améliorer le rapport signal/bruit des spectres $^{17}O$, une modulation de fréquence inférieure à la largeur de la raie de résonance. Cette modulation élargit d'une part la raie de résonance et empêche d'autre part le verrouillage champ-fréquence ou "lock" sur le signal R.M.N. fin d'un autre noyau comme le proton. Pour mesurer le déplacement chimique d'un composé, il faut alors procéder à deux mesures par substitution des tubes du composé puis de la référence, et répéter l'expérience plusieurs fois afin de minimiser les erreurs provoquées par une variation du champ magnétique (donc de la fréquence de résonance).

La technique pulsée en transformée de Fourier présente, par rapport au mode C.W., les avantages suivants :

(a) le fait, déjà mentionné, d'améliorer de façon notable la sensibilité du noyau à la détection par des accumulations rapides. Comme le temps de relaxation $^{17}O$ des composés organiques est inférieur au centième de seconde, les accumulations peuvent se faire à intervalles rapprochés avec des pulsations de $90^{o}$ donnant un signal maximum.

(b) l'élimination de la modulation permet de procéder au verrouillage champ-fréquence et d'effectuer un nombre important d'accumulations sans variation de la fréquence de résonance. De plus, la mesure des déplacements chimiques par substitution n'est plus nécessaire puisqu'on peut introduire la référence dans un tube capillaire ou en solution dans le composé à analyser tout en "lockant" sur un signal proton choisi. La précision des mesures n'est alors limitée que par la largeur des lignes et par la résolution dépendante des conditions expérimentales.

(c) Un autre avantage est que les raies observées en R.M.N.P.F.T. ne sont plus élargies par la modulation. En travaillant avec un aimant de haute résolution on obtient des signaux dont la largeur ne dépend que d'éventuels couplages spin-spin non résolus et du temps de relaxation nucléaire.

Le facteur d'augmentation du rapport signal/bruit (S/N) de la technique pulsée relativement à la technique C.W. pour un intervalle de temps fixe est donné de façon semi-empirique par {16}:

$$A = \frac{(S/N)_{P.F.T.}}{(S/N)C.W.} = 0,8 \cdot (R/r)^{\frac{1}{2}} f(x)$$

où f(x) est une fonction (de valeur souvent estimée à un) qui dépend du rapport entre l'espacement des pulsations et le temps de relaxation nucléaire; R est la largeur spectrale examinée et r est la largeur à mi-hauteur des raies de résonance.

Cette expression montre que la technique pulsée n'est pas aussi favorable à la détection de l'oxygène pour lequel les paramètres ont les valeurs moyennes : R = 12000 Hz, r = 100 Hz donc A ≈ 9 que pour le carbone 13 où R = 6000 Hz, r = 1 Hz et A = 62. Cette différence est due principalement à la grande largeur des raies $^{17}O$.

3.2. Appareillage.

Les mesures de R.M.N.-$^{17}O$ sont effectuées à 12,2 MHz à l'aide d'un spectromètre Bruker HX 90 opérant en mode Fourier (générateur d'impulsion B-SV3M et ordinateur Nicolet BNC-12). Le verrouillage champ-fréquence est assuré par l'intermédiaire d'une raie du spectre protonique de l'échantillon.

Les spectres de R.M.N.-$^{13}C$ sont faits en partie sur le même appareil à 22,63 MHz et en partie sur un spectromètre Bruker WP 60-DS opérant à 15,08 MHz en mode Fourier (ordinateur Bruker B-NC 28). Dans les deux cas le champ est verrouillé sur le signal deutérium du solvant et le découplage des protons est assuré par un modulateur large bande de fréquence adéquate.

Pour les deux appareils la stabilisation de la température est assurée par un système Bruker 3-ST 100/700. Pour des mesures précises de température, nous avons utilisé un thermomètre Hewlett-Packard 2802 A muni d'une thermistance en platine placée dans la sonde à l'intérieur d'un tube R.M.N. Un enregistreur sur bande magnétique du type cassette Bruker MTC 100 facilite la manipulation des résultats.

Les programmes de R.M.N. par transformée de Fourier utilisés avec l'ordinateur BNC-12 du HX 90 portent les références : "F.T.N.M.R. 1973" ou "F.T.N.M.R. 1975". Le programme complémentaire " $T_1$ overlay to F.T.N.M.R. 1973 " est utilisé pour la détermination des temps de relaxation $^{13}C$ par inversion-récupération. Les deux programmes F.T.N.M.R. diffèrent apparemment par le mode de définition de la largeur spectrale SW et de la période d'échantillonage d'un point DW = 1/(2SW). Les listes de paramètres fournies par l'ordinateur indiquent les valeurs suivantes :

| | | |
|---|---|---|
| pour F.T.N.M.R. 1973 | SW = 12000 (Hz) | DW = 41,666 ($10^{-6}$s) |
| | ou SW = 6000 (Hz) | DW = 83,333 ($10^{-6}$s) |
| F.T.N.M.R. 1975 | SW = 12195,1(Hz) | DW = 41 ($10^{-6}$s) |
| | ou SW = 6024 (Hz) | DW = 83 ($10^{-6}$s) |

Ces valeurs servent par la suite au calcul du déplacement chimique. En réalité dans la version F.T.N.M.R. 1973, le terme DW est ramené à sa partie entière (en µs) sans que cela apparaisse ni dans la liste de données, ni dans la notice descriptive du programme. Ainsi, les déplacements chimiques calculés à partir des SW nominaux de 12000 Hz ou 6000 Hz sont en erreur d'un facteur 1,01626 ou d'un facteur 1,004. Tous les déplacements chimiques, calculés par ce programme, qui figurent dans cette thèse ont été corrigés. Cette correction est importante pour l'oxygène 17

puisqu'elle est de plus de 8 p.p.m. pour un déplacement chimique de 500 p.p.m. Le software utilisé avec l'ordinateur BNC-28 du WP 60 porte la référence : "F.T.N.M.R Program for BNC 28."

3.3. Préparation des substrats.

La plupart des composés étudiés dans ce travail sont d'origine commerciale. Leur pureté, contrôlée par R.M.N. protonique, est améliorée si nécessaire par distillations fractionnées répétées ou par chromatographie sur colonne d'alumine. Seul les substrats non commerciaux sont traités dans la suite. Ils sont synthétisés généralement selon des méthodes décrites, tout au moins pour des composés semblables, dans la littérature.

3.3.1. Ethers aliphatiques.

La numérotation des éthers adoptée ici correspond à celle du chapitre 2.1.(tableau 2.1 p. 35). Un rappel de leur identité est donné dans le tableau 3.1.(p.89 ). Leur pureté a été contrôlée par R.M.N.-$^{13}C$, les déplacements chimiques correspondants étant rassemblés dans le tableau 2.1.(p.35).
Les éthers 3, 4, 6, 7, 9, 10, 11, 12, 13, 15, 16, 18, 19, 21, 22, 23 sont préparés selon la méthode de Williamson par addition de iodure de méthyle ou d'éthyle sur les alcoolates de sodium contenant le groupe alkyle le plus important {153}. Ils sont séparés du mélange réactionnel par distillation fractionnée. Un excès d'alcool est utilisé comme solvant. Le cycle : formation d'alcoolate-addition de iodure-distillation est généralement répété deux fois pour les éthers à chaîne alkyle de plus de trois carbones du fait de la mauvaise solubilité des alcoolates. Le mode opératoire général de préparation est le suivant :
variante a) 5,75 g. (0,25 mole) de sodium sont introduits par portions dans 2 moles d'alcool ROH (R ≠ Me, Et) portées à une température proche de l'ébullition. On agite jusqu'à ce que tout le sodium ait réagit (environ 3h.) et on ajoute au mélange réactionnel chauffé à 70°, 0,25 mole de iodure d'alkyle R'I (R' = Me, Et) ainsi qu'une pointe de spatule de iodure de potassium. Après cinq heures à cette température l'éther ROR' est isolé par distillation fractionnée sur colonne Vigreux (tout en restant à une température inférieure à celle du point d'ébullition de l'alcool). On répète dans les mêmes conditions le processus : addition de sodium (0,25 m.), d'halogènure d'alkyle (0,25m.) et distillation fractionnée. Les distillats sont assemblés, mis à reflux sur 5 % poids de sodium et distillés. Les distillations sur sodium sont renouvelées deux ou trois fois jusqu'à ce que le métal ne réagisse plus. Les points d'ébullition des éthers mesurés lors de la dernière distillation sont donnés dans le tableau 3.1.

variante b) : réaction dans les mêmes conditions que pour la variante a, mais en une seule étape soit :
addition de 11,5 g (0,5 m.) de sodium à 2 moles d'alcool puis addition de 0,5 mole d'halogènure d'alkyle.

Tableau 3.1 : variantes de préparation des éthers selon la méthode de Williamson, points d'ébullition et rendements.

| Ethers N° | R | R' | variante de préparation | point d'ébullition expérimental a) | point d'ébullition littérature, référence b) | rendement c) % |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 3 | Pr | Me | b | 38° | 39°(760 torr), $Bl^3$,1413 | 57 |
| 4 | iPr | Me | b | 30° | 32,5(777 torr) $Bl^3$,1458 | 59 |
| 6 | iBu | Me | b | 58° | 58°(760 torr) $Bl^3$,1559 | 45 |
| 7 | sBu | Me | a | 60-61° | 60°(760 torr) $Bl^3$,1532 | 22 |
| 9 | Pe | Me | a | 97-99° | 99-100°(760torr) $Bl^3$,1602 | 51 |
| 10 | néoPe | Me | b | 68-70° | 72° {154} | 47 |
| 11 | sPe | Me | a | 84-86' | 88° $Bl^2$,421 | 29 |
| 12 | iPe | Me | a | 89-90° | 91°(765 torr) $Bl^2$,432 | 52 |
| 13 | néoHex | Me | a | 104-105° | - | 60 |
| 15 | Pr | Et | b | 62° | 63,5°(760torr) $Bl^3$,1414 | 56 |
| 16 | iPr | Et | b | 50° | 51-52°(730torr) $Bl^3$,1458 | 55 |
| 18 | iBu | Et | a | 78-79° | 81° (760 torr) $Bl^3$,1559 | 23 |
| 19 | sBu | Et d) | a | 80° | 81° (760 torr) $Bl^3$,1533 | 10 d) |
| 21 | Pe | Et | a | 116-117° | 119-120° $Bl^3$,1602 | 40 |
| 22 | néoPe | Et | a | 89-90° | 91,5°(760 torr) $Bl^3$,1649 | 12 |
| 23 | sPe | Et | a | 103° | - | 10 |

a) mesuré à pression atmosphérique (voir texte).

b) Les références notées Bl se rapporte au volume 1 du "Beilstein; Handbuch der organischen Chemie. 4.Aufl". Les chiffres 2 ou 3 en index se rapporte au n° du supplément, le dernier chiffre donne la page.

c) en % par rapport à l'halogènure d'alkyle (0,5 mole)

d) produit préparé par Phan-Phuong-Mai {155}

- Le diméthoxy-1,3 propane est préparé selon une variante de la méthode de Williamson par action du sulfate de méthyle sur le sel disodique du triméthylèneglycol {156}.

  Mode opératoire : à une solution de 20g (0,86m.) de sodium dans 250 ml. de méthanol on ajoute 33g. (0,43m) de propanediol-1,3 et le tout est évaporé à sec sous pression réduite. On additionne 100g. (0,79m) de sulfate de méthyle dans 50 ml. d'éther et on chauffe lentement jusqu'à 120° en distillant. Le distillat est rectifié deux fois sur KOH en poudre et on recueille la fraction qui bout en-dessus de 90°. Cette fraction est distillée trois fois sur sodium. On obtient 5,8g. de diméthoxy-1,3 propane. Rendement (à partir du propanediol-1,3): 13%. Point d'ébullition : 104-105°C({156}: 106°C à 753 torr).
  R.M.N.-$^{13}C$ : $^{1}CH_3$-O-$^{2}CH_2$-$^{3}CH_2$-$CH_2$-O-$CH_3$ $\delta^{13}C$ (TMS) : $^{1}C$: 58,4 p.p.m. $^{2}C$: 69,8 p.p.m. $^{3}C$: 30,2 p.p.m.

- Le tertiobutyl méthyl éther 8 et le tertiobutyl éthyl éther 20 ont été préparés {155} à partir d'un équivalént d'alcool tertiaire et de deux équivalents d'alcool primaire en présence de $H_2SO_4$ 15% selon un mode opératoire décrit dans la littérature {157}. Point d'ébullition : 71°C ({157}: 70°C) pour 8 et 53°C ({157}): 55,2°C) pour 20. Spectres R.M.N.-$^{13}C$ : tableau 2.1.(p.35).
  Le méthoxy-éthane 2 a été également synthétisé {155} selon un mode opératoire décrit {158}, en distillant un mélange de méthanol et d'éthanol dans le rapport 10/90 en volume à travers un tube chauffé à 200°C rempli d'un mélange déshydratant de $Al_2(SO_4)_3$ 75,5%, $K_2SO_4$ 23,5% et $Al_2O_3$ 1%. Point d'ébullition : 10°C({Bl$^3$,1288}: 10,8°C à 760 torr). Spectre R.M.N.-$^{13}C$: tableau 2.1. (p.35).

- Le ditertiobutyl éther 30 est synthétisé par réaction d'un équivalent de carbonate d'argent fraîchement préparé et séché avec 2 équivalents de chlorure de tertiobutyle dans l'éther {159}.
  Mode opératoire :
  a) préparation du carbonate d'argent {160}: à 128g. (0,75m) de nitrate d'argent dans 150 ml. d'eau on ajoute lentement une solution de 35g. (0,37m) d'hydrogénocarbonate de sodium dans 1 litre d'eau. Le carbonate d'argent jaune clair précipite immédiatement, il est filtré et séché sous vide sur $CaCl_2$ pendant une nuit. Rendement : 57,5g. (56%).
  b) préparation de l'éther 30 {159}: un mélange de 57,5g. (0,21m) de carbonate d'argent et de 38,9g. (0,42 m.) de chlorure de tertiobutyle dans 200 ml. d'éther sec est agité pendant 24 heures à température ambiante (ballon surmonté d'un tube à $CaCl_2$). La phase éthérée est décantée et le résidu est lavé avec trois fois 50 ml. d'éther. On distille les solutions éthérées sur colonne Vigreux et on recueille la fraction qui bout en-dessus de 80°C. Cette fraction est lavée avec trois fois 25 ml. d'eau, séchée sur KOH solide et distillée deux fois sur sodium. On obtient 8,0 g. de ditertiobutyl éther.

Rendement : 29%. Point d'ébullition : 105° ({159}: 106,5-107°C). Spectre R.M.N.-$^{1}H$ ($CCl_4$) :δ(TMS) = 1,23 p.p.m. (singulet). Spectre R.M.N.-$^{13}C$ : tableau 2.1. (p.35).

— Les méthyl-2, diméthyl-2,5 et triméthyl-2,5,5 dioxannes-1,3 sont préparés {100} à partir des propanediols-1,3 substitués par formation d'acétales de l'acétaldéhyde en catalyse acide {161}.

Le méthyl-2 propanediol-1,3 est obtenu par réduction du méthyl-2 malonate d'éthyle par $LiAlH_4$ suivie d'une hydrolyse basique selon le mode opératoire suivant {161}: on ajoute, goutte à goutte, à 10g. de $LiAlH_4$ (0,275 m.) en suspension dans de l'éther, 40g. de méthyl-2 malonate d'éthyle (0,23 m.). Après réaction, l'hydrure en excès et les alcoolates sont détruits par adjonction d'eau et de soude. Après filtration du précipité d'hydroxydes, le filtrat est distillé pour donner 10 g. de produit. Rendement: 48%.Point d'ébullition : 110°C/15 torr ({162} 115°/17 torr).

Le diméthyl-2,2 propanediol-1,3 est préparé par condensation aldolique et réaction de Cannizaro entre l'isobutyraldéhyde et le formaldéhyde {162}. Mode opératoire : à une solution de 35 g. de KOH dans 150 ml. d'EtOH 95%, on ajoute goutte à goutte un mélange de 100 ml. de formaldéhyde et de 36 g. d'isobutyraldéhyde (0,5 m.). Après 18 h. de reflux, l'éthanol est évaporé, le résidu extrait par de l'éther, distillé sous vide. On récupère 20 g. de produit. Rendement : 37%. Point d'ébullition : 110°C/15 torr. Point de fusion : 122°C ({162}: 127°C).

Méthyl-2 dioxanne-1,3 {161}:

Dans un ballon muni d'une trappe à eau (Dean Stark) prolongée d'un réfrigérent, on introduit 400 ml. de benzène, 38 g. de propanediol-1,3 (0,5 m.) 22 g. d'acétaldéhyde (0,5 m.) et une spatule d'acide paratoluènesulfonique. Le tout est porté à ébullition jusqu'à ce que toute l'eau de réaction soit recueillie dans la trappe (distillation azéotropique eau-benzène). La solution résiduelle est lavée par de l'eau, de la soude, puis de la saumure. Après séchage sur $MgSO_4$, la distillation permet d'obtenir 10 g. de méthyl-2 dioxanne-1,3. Rendement : 20%. Point d'ébullition: 102-105°C ({161}: 104-105°C) Spectres R.M.N.-$^{1}H$ et R.M.N.-$^{13}C$ conformes à ceux de la littérature (R.M.N.-$^{1}H$ : {163}, R.M.N.-$^{13}C$ : {35})

Diméthyl-2,5 dioxanne-1,3

Conditions réactionnelles identiques à celles de la préparation précédente avec 9 g. de méthyl-2 propanediol-1,3 (0,1 m.) 4,4 g. d'acétaldéhyde (0,1m.) et 80 ml. de benzène. La synthèse fournit 6 g. de diméthyl-2,5 dioxanne-1,3. Rendement : 51%. Point d'ébullition : 117-123°C ({161}: 117-124°C). Le produit de réaction est un mélange d'isomères trans (les deux méthyles sont équatoriaux) et cis (méthyl-2 équatorial et méthyl-5 axial). L'analyse par chromatographie gazeuse et par R.M.N.-$^{13}C$ révèle la présence de 85% d'isomère trans et 15% d'isomère cis. Les spectres R.M.N, sont conformes à ceux de la littérature (R.M.N.-$^{1}H$:{163}, R.M.N.-$^{13}C$: {35}.

Triméthyl-2,2,5 dioxanne-1,3

Conditions réactionnelles identiques à celles de la préparation du dérivé méthyl-2 avec 15 g. de diméthyl-2,2 propanediol-1,3 (0,145 m.) et 6,6 g. d'acétaldéhyde (0,15 m.). La réaction fournit 7,5 g. de triméthyl-2,2,5 dioxanne-1,3. Rendement: 40%. Point d'ébullition : 120°({3}: 58-60°C à 52 torr.). Spectres R.M.N. conformes à ceux de la littérature (R.M.N.-$^{1}$H {163}, R.M.N.-$^{13}$C {35}).

— En ce qui concerne les éthers cycliques du chapitre 2.2., seul l'oxa-7 norbornane n'est pas commercial. Il est synthétisé par déshydratation du cyclohexanediol-1,4 avec de l'alumine {164} selon le mode opératoire suivant : à 35 g. (0,3 m.) de cyclohexanediol-1,4 on ajoute 25 g. d'alumine activée et on chauffe pendant 4 heures progressivement jusqu'à 250° dans la masse. On obtient un distillat à 2 couches (p. éb: 80-130°C). La couche acqueuse est décantée et extraite à l'éther, les couches organiques sont séchées sur sulfate de sodium. Trois distillations fractionnées sur colonne Vigreux sont nécessaires pour séparer l'époxyde des cyclohexadiènes-1,3 et -1,4 en tête du cyclohexènol en queue. Le poids d'epoxyde obtenu est 16 g. Rendement : 55%. Point d'ébullition : 116-117°C ({164}: 117-118°C). Spectre R.M.N. -$^{13}$C : δ(TMS): 75,5 p.p.m. pour les carbones tête de pont; 29,7 p.p.m. pour les autres.

3.3.2. Aldéhydes et cétones.

— Les échantillons de méthyl triptyl cétone et de diéthyl-4,4 hexanone-3 (respectivement no 18 et 24 du tableau 2.7 (p. 56)) nous ont été fournis par J.E. Dubois (Université de Paris VII.)

— Le néopentyl aldéhyde est préparé par hydrolyse acide du produit de réaction de la tétraméthyl-N,N,3,3 butyramide avec le triéthoxy hydrure d'aluminium et de lithium. (procédé général : {153}).

a) la tétraméthyl-N,N, 3,3 butyramide est préparée en refluant à 170° pendant 2 heures 26,9 g. (0,2 m.) de chlorure de l'acide diméthyl-3,3 butanoïque avec 29,3 g. (0,4 m.) de N,N-diméthyl formamide. En distillant sous pression réduite on obtient 26,8 g. d'amide. Rendement : 94%. Point d'ébullition : 93-94°C/22 torr.({166}: 82°C/15 torr). Le spectre R.M.N.-$^{1}$H ($CCl_4$) présente trois singulets : δ(TMS): $(CH_3)_3$ 1,01 p.p.m. ; $CH_2$ 2,15 p.p.m. ; $N(CH_3)_2$ 2,95 p.p.m.

b) le triéthoxy hydrure d'aluminium et de lithium est préparé en ajoutant goutte à goutte, sous azote et à 0°C, 12 g. (0,135 m.) d'acétate d'éthyle dans 160 ml. d'une solution éthérée 0,57 molaire de $LiAlH_4$ (0,09 m.).(La solution éthérée de $LiAlH_4$ est préalablement titrée en mesurant le volume d'hydrogène dégagé par hydrolyse d'une prise après évaporation de l'éther).

c) le mode opératoire de préparation du néopentyl aldéhyde est le suivant :{165} A la solution précédente de $Li(OEt)_3AlH$ maintenue sous atmosphère d'azote on ajoute

goutte à goutte et à 0°C pendant 30 minutes 12,9 g. (0,09 m.) de butyramide substituée dans 60 ml. d'éther. Le mélange réactionnel est agité à température ambiante pendant 1 heure. Après refroidissement à 0°C, on l'hydrolyse à l'air avec 100 ml. d'acide sulfurique 5 N. La phase acqueuse est décantée et extraite à l'éther. La phase éthérée et les extractions sont séchées sur $MgSO_4$. Après évaporation de l'éther et distillation fractionnée on obtient 2,7 g. de néopentyl aldéhyde. Rendement : 30% . Point d'ébullition : 100-102°C ({167}: 102-103°C). Spectre R.M.N.-$^1H$ ($CCl_4$): $\delta$(TMS) = $(CH_3)_3^-$ : 1,08 p.p.m. (singulet); $-CH_2^-$: 2,23 p.p.m. (doublet); -CHO : 9,79 p.p.m. (triplet).

3.4. Conditions de mesure des paramètres R.M.N.-$^{17}O$.

3.4.1. Echantillons et composés de référence.

Toutes les mesures R.M.N.-$^{17}O$ sont faites sur des échantillons liquides en abondance isotopique naturelle contenus dans des tubes tournants de 10 mm. de diamètre extérieur. Lorsque le signal $^{17}O$ de la substance étudiée est éloigné de la région de résonance de l'eau (oxygène d'un groupe carbonyle), l'échantillon est pur et les déplacements chimiques sont mesurés à partir du signal de $H_2O^{17}$ acidifiée, enrichie à 0,1 atome %, contenue dans un tube capillaire coaxial de 2 mm. de diamètre extérieur. Dans le cas contraire (oxygène $sp^3$), une quantité 2 molaire de nitrométhane et additionnée à l'échantillon et les déplacements chimiques sont mesurés à partir du signal de ce composé.

Les composés toxiques (phosgène) et gazeux à température ambiante et une atmosphère (diméthyl et éthyl-méthyl éthers, oxiranne) sont distillés à l'aide d'une rampe à vide directement de leur emballage commercial dans les tubes R.M.N. contenant la référence. Les échantillons sont ensuite scellés sous vide à basse température et amenés progressivement à température ambiante.

Les échantillons servant à la détermination des constantes de couplage spin-spin $^{17}O$-$^1H$ (oxetanne, acétone, formiate de méthyle et d'éthyle, acide formique) qui sont chauffés à des températures supérieures à leur point d'ébullition à une atmosphère sont également contenus dans des tubes scellés sous vide.

Puisque les temps de relaxation de l'oxygène 17 sont courts, la largeur des raies n'est pas modifiée de façon visible par la présence d'oxygène gazeux en solution et il n'est pas nécessaire de dégazer les échantillons pour ces mesures. Afin de travailler dans des conditions proches de celles de la détermination des temps de relaxation $^{13}C$ et pour avoir un bon signal proton de verrouillage lorsque le composé étudié ne montre que des multiplets, on additionne à l'échantillon 10 % en poids de benzène.

3.4.2. Mesure des déplacements chimques.

Les conditions expérimentales généralement utilisées sont les suivantes : largeur spectrale : 12195,1 Hz ; digitalisation du signal de précession libre sur 8192 points ; durée d'une impulsion : 55 µs (impulsion de $90^{o}$) ; temps mort entre la fin de l'impulsion et l'ouverture du récepteur : 400 µs ; accumulation de 20'000 à 200'000 signaux (durée d'accumulation de 2 à 20 heures). Elargissement des raies de l'ordre de 10 Hz par multiplication exponentielle du signal de précession libre.

Ces conditions opératoires entraînent un sacrifice délibéré du rapport signal/bruit en faveur :

a) de la résolution car le temps d'acquisition du signal de précession libre est beaucoup plus long que le temps de relaxation du noyau observé.

b) de la précision des mesures par le biais de l'aspect des spectres, un temps mort plus court se traduisant par des déformations importantes de la ligne de base.

Il faut remarquer cependant que Canet et coll. [168] ont mis récemment en évidence une technique d'accumulation permettant d'obtenir un signal identique à celui acquis dans les conditions ci-dessus (résolution comparable) mais en quatre fois moins de temps. Cette technique consiste à accumuler les signaux de précession libre sur 1024 points et à leur ajouter 7168 points de zéro pour effectuer la transformée de Fourier sur 8192 points.

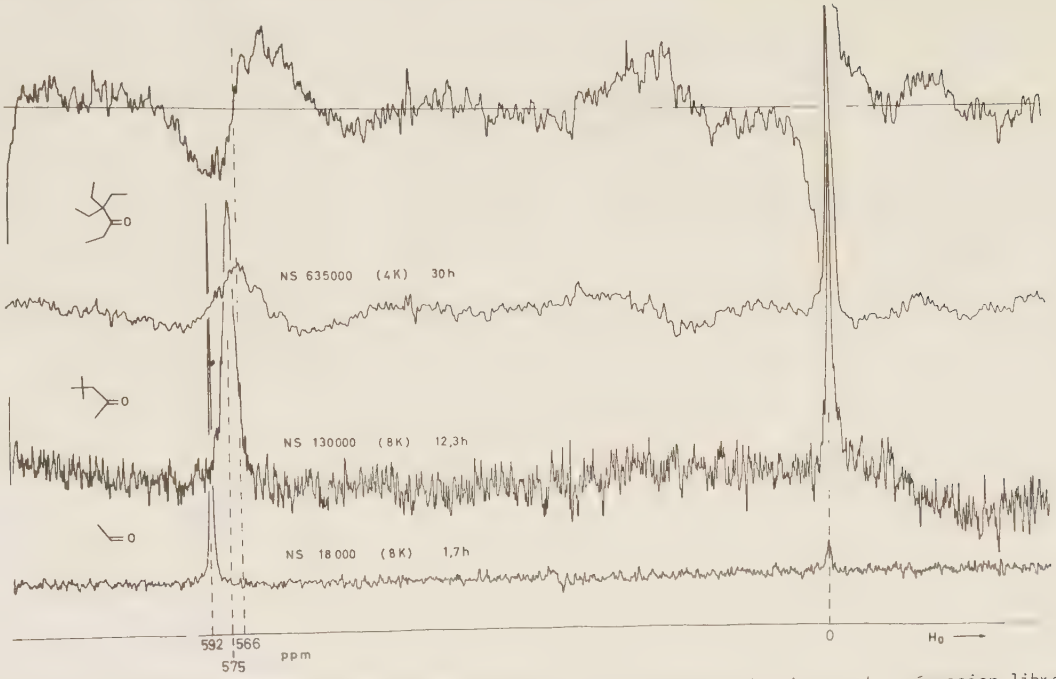
Lorsque les déplacements chimiques sont mesurés à partir du signal de nitrométhane on les rapporte au signal de l'eau enrichie à 0,1 % et acidifiée par la relation :

$$\delta(H_2{}^{17}O) = \delta(CH_3NO_2) + 602{,}5 \text{ p.p.m.}$$

La position du signal de résonance de $CH_3NO_2$ est indépendante, aux erreurs expérimentales près, de la température tandis qu'une correction de -0,045 p.p.m. par degré [76] est apportée sur les valeurs mesurées à haute température à partir de $H_2O$ pour tenir compte de la variation du déplacement chimique de cette référence en fonction de la température.

En admettant que les adresses des mémoires correspondant aux maxima des pics d'absorption soient déterminées à une unité près pour la substance étudiée et pour la référence, la différence des fréquences de résonance entre les deux raies est connue à ± 6 Hz près, soit ± 0,5 p.p.m. Des mesures répétées sur quelques substances, à la fois sur le signal d'absorption et sur le signal de dispersion, indiquent que cette hypothèse est correcte lorsque la largeur de raie ne dépasse pas 150 Hz. Les spectres caractéristiques de la figure 3.1. illustrent la perte en rapport signal/bruit et la perte en précision de mesure des déplacements chimiques lorsque la taille de la molécule augmente.

Figure 3.1: Spectres typiques de R.M.N.-$^{17}O$ obtenus par transformée de Fourier.




Les conditions d'observation sont indiquées dans le texte. NS est le nombre de signaux de précession libre accumulés en mémoire avant transformation (1K = 1024 points). L'augmentation relative du signal du capillaire de $H_2{}^{17}O$ (0 p.p.m.) permet de juger de la perte en rapport signal/bruit due à l'augmentation de taille de la molécule observée. Le spectre de la diéthyl-4,4 hexanone-3 a été tracé à la fois en absorption et en dispersion. Il est apparent que la mesure du déplacement chimique est plus facile pour le signal de dispersion.

3.4.3 Mesure de la largeur et de la forme des raies.

Les largeurs à mi-hauteur des signaux, utilisées pour la détermination des C.C.Q, sont mesurées à 25°C dans des conditions expérimentales semblables à celles décrites sous 3.4.2 ; la résolution est cependant améliorée. Pour des raies de largeur à mi-hauteur inférieure à 50 Hz, les signaux de précession libre sont collectés sur 2048 mots-mémoire avec une fenêtre spectrale de 1200 Hz correspondant à une résolution de 1,2 Hz par mot. Pour les signaux plus larges, on utilise le même nombre de mots-mémoire mais une fenêtre spectrale de 3000 Hz (résolution : 3 Hz/mot). Un nombre d'accumulations compris entre 20'000 et 60'000 est suffisant pour obtenir un rapport signal/bruit satisfaisant. Les largeurs à mi-hauteur sont mesurées sur les signaux d'absorption tracés sur une échelle de 5 ou 10 Hz /cm. suivant la résolution. Pour chaque composé, les mesures sont répétées au minimum sur trois signaux provenant d'accumulations différentes. De plus, afin de minimiser l'élargissement parasite dû au bruit de fond, chaque raie est analysée plusieurs fois en appliquant à son signal de précession libre différentes constantes de temps de multiplication exponentielle choisies de façon à provoquer des élargissements compris entre 1 et 10 Hz.

La relation (1.63) : $1/T_q = \pi\Delta\nu_{\frac{1}{2}}$ n'est valide que si la largeur mesurée n'est pas influencée par des phénomènes d'échange, une modulation de radiofréquence, l'inhomogénéité du champ magnétique, des couplages spin-spin avec d'autres noyaux... La première cause d'élargissement est absente dans les éthers et les aldéhydes étudiés et le travail en transformée de Fourier avec un aimant de haute résolution permet d'éviter les deux suivantes. Par contre, la présence de couplages non résolus J ($^{17}O$-$^{1}H$) dans les signaux n'est pas exclue et la largeur à mi-hauteur corrigée de l'élargissement provoqué par ces couplages ne peut être obtenue que par l'analyse détaillée de la forme des raies. Cette analyse a été faite pour des molécules de petite dimension caractérisées par des signaux de largeur à mi-hauteur inférieure à 40 Hz (oxiranne, oxetanne, acét_aldéhyde: tableau 2.13 p. 81 ). Pour des molécules de plus grande taille, l'élargissement provoqué par des couplages non résolus est moins important et peut être corrigé de façon approchée : le calcul montre que si $\Delta\nu_{\frac{1}{2}}$ expérimental / $\Delta\nu_{\frac{1}{2}}$ corrigé = 1 + $\varepsilon$, le paramètre correctif $\varepsilon$ est proportionnel à $p\,J^2/(\Delta\nu_{\frac{1}{2}}\ \mathrm{exp})^2$ où p est le nombre de protons couplés à l'oxygène et J la constante de couplage spin-spin $^{17}O$-$^{1}H$ (de valeur équivalente à celle calculée dans les petites molécules du même type). Cette relation n'est valide que lorsque le rapport $J/\Delta\nu_{\frac{1}{2}}$ est petit.

Les conditions expérimentales spécifiques à la détermination de la forme des raies servant aux calculs des constantes de couplage J($^{17}O$-$^{1}H$) et des largeurs corrigées de ces couplages sont les suivantes : fenêtre spectrale 1200 Hz; accumulation des

signaux de précession libre sur 4096 mots-mémoire (résolution 0,6 Hz/mot); élargissement de la raie par multiplication exponentielle du F.I.D. fixé à une valeur inférieure à 3 Hz. Après correction de phase, le signal d'absorption est tracé sur une échelle de 5 Hz/cm. On le "digitalise" ensuite manuellement en relevant les intensités à intervalles réguliers jusqu'à une intensité égale à environ 5 % de l'intensité maximale. Les parties gauche et droite de chaque spectre sont traitées séparemment et pour chaque partie on mesure l'intensité de 40 à 50 points équidistants de 0,5 à 2 Hz selon la largeur du signal. La moyenne de ces intensités est également utilisée pour les calculs. Cette digitalisation est effectuée sur plusieurs courbes différentes et les intensités relevées serviront, dans le programme FORMOX (paragraphe 3.6.) à la comparaison des courbes expérimentales et calculées.

3.5. Conditions de mesure des paramètres R.M.N.-$^{13}C$.

3.5.1 Mesure des déplacements chimiques.

Les déplacements chimiques carbone-13 sont généralement mesurés par rapport au TMS interne sur des échantillons en solution (rapport soluté/solvant :50/50 en volume) dans un mélange $CDCl_3$-$CCl_4$-TMS (proportion 50/40/10 en volume). Un mélange $CDCl_3$-TMS (proportion: 90/10) est aussi utilisé lors de la détermination des $\delta^{13}C$ des aldéhydes, cétones et oléfines (chapitre 2.3). La précision des mesures est de ±0,2 p.p.m. et la durée d'accumulation des signaux est inférieure à une heure. L'attribution des raies se fait si nécessaire d'après leur intensité relative, par découplage partiel des hydrogènes ou encore selon les règles d'additivité lorsqu'elles existent.

3.5.2. Mesure des temps de relaxation et des effets Overhauser.

3.5.2.A. Echantillons.

Les échantillons servant à la mesure des temps de relaxation $^{13}C$ sont des mélanges de 90% poids de substrat avec 10 % de benzène deutérié. Afin d'éviter la présence d'oxygène en solution (espèce paramagnétique influencant la valeur des $T_1$-$^{13}C$ {141}), les échantillons sont dégazés sous vide en leur appliquant au moins 5 cycles : [gel dans l'azote liquide- pompage- liquéfaction] puis sont scellés. Cette technique n'est pas utilisable avec l'acétaldéhyde (polymérisation à basse température) et avec le trioxanne (expansion de volume lors du gel). Pour ces deux échantillons, un barbotage d'azote pendant quelques minutes est effectué avant le scellement. Afin d'éviter les erreurs sur $T_1$ provoquées par la diffusion moléculaire de l'échantillon dans et hors de l'aire d'excitation effective de la bobine d'émission {141}, nous avons limité à 3 cm. la hauteur de substance dans les tubes R.M.N. (en général 1,6 g. de soluté pour 0,16 g. de $C_6D_6$). Remarquons en dernier lieu que les mesures avec la pivalaldéhyde sont faites dans un temps limité après la

préparation de l'échantillon du fait de la décomposition photochimique de ce composé libérant notamment $O_2$.

3.5.2.B Conditions expérimentales.

Plusieurs facteurs liés à l'appareillage influencent la précision des mesures de $T_1$ par inversion-récupération {141 et 169 à 171 }. Il s'agit notamment de la puissance et de l'homogénéité du champ de radiofréquence $H_1$ appliqué ainsi que de l'ajustage de la durée des pulsations de $H_1$ pour obtenir des inversions exactes de $180^o$.

Freemann {170} et Levy {141} ont montré que l'erreur introduite par des pulsations légèrement différentes de $180^o$ était peu importante lors des déterminations par inversion-récupération. Nous avons ajusté ce paramètre en cherchant la durée de la pulsation correspondant à l'annulation des signaux $^{13}C$ d'un spectre quelconque ($C_6H_6$ par exemple) . Pour le HX 90, $t_{180^o}$ = 41 µs.

Les effets d'inhomogénéité du champ $H_1$ n'ont pas d'influence sur la valeur des temps de relaxation déterminée selon la méthode de "la pente " décrite dans le chapitre 1.4.5 (p. 27) {171}.

La puissance du champ $H_1$ peut être estimée à partir de la relation 1.7 (p.5) : $H_1 = \pi/(\gamma_C \cdot t_{180})$. Avec $t_{180}$ = 41 µs et $\gamma_C = 6{,}727 \cdot 10^3$ rad $s^{-1}$ gauss$^{-1}$ on obtient $H_1$ = 11,4 gauss alors que la fenêtre utilisée dans nos mesures est inférieure à 1500 Hz donc (équation de Larmor) inférieure à 1,4 gauss. En travaillant dans ces conditions, on évite donc les erreurs importantes dans la détermination de $T_1$ provoquées par des pulsations de puissance insuffisante {141}.

Toutes les mesures de $T_1$ et de NOE sont effectuées à une température stabilisée de 25 ± 2°C (sauf pour le trioxanne, solide à température ambiante : 74°C) afin d'éviter les grandes variations de $T_1$ provoquées par des petits changements de température {141}.

Roberts et coll. {169} ont proposé un mélange 2/1 (v/v) dioxanne-1,4/$D_2O$ caractérisé par un $T_1$ de 6,2 ± 0,6 s à 30°C comme standard pour le contrôle du bon fonctionnement d'un appareil dans la détermination des temps de relaxation-$^{13}C$. La valeur $T_1$ = 6,6s à 32°C obtenue sur le HX 90 est en bon accord avec ce test. De plus, les temps de relaxation et effets Overhauser que nous avons mesurés correspondent aux quelques valeurs publiées pour les mêmes composés (THF:{172}, dioxanne-1,4:{169}) ou des composés homologues (cycloalcanes:{145,173 et 174}). Une erreur expérimentale systématique importante due à l'appareillage peut donc être écartée.

Les conditions généralement utilisées pour la mesure de $T_1$ sont les suivantes : largeur spectrale: 1200 Hz, digitalisation du signal de précession sur 8192 points, élargissement des signaux par multiplication exponentielle :1Hz. L'accumulation de

3 à 5 signaux de précession est nécessaire pour l'obtention d'un bon rapport signal/bruit. Le délai d'attente entre les accumulations est toujours supérieur à cinq fois le plus long temps de relaxation de l'échantillon et 15 à 20 spectres, caractérisés chacun par un intervalle de temps t déterminé entre les pulsations de $180^{o}$ et $90^{o}$, sont enregistrés pour une détermination de $T_1$. Au minimum trois déterminations avec des intervalles de temps t différents sont faites pour chaque composé.

La figure 3.2 est une illustration de la série de spectres obtenus pour la mesure des temps de relaxation du tétrahydropyranne dans les conditions précitées. L'intensité $A_t$ des signaux pour chaque temps t est relevée et les couples $(A_t, t)$ servent de paramètres d'entrée au programme fortran de régression linéaire "RELAX" calculant $T_1$ (paragraphe 3.6 (p.102). Un graphique préalable de $\ln (A_\infty - A_t)$ en fonction de t nous permet d'écarter les mesures non significatives.

La mesure des effets Overhauser est faite dans des conditions expérimentales identiques à celles de la détermination des $T_1$. 50 à 100 accumulations de signaux de précession libre sont nécessaires pour obtenir un tracé reproductible de l'intégration des signaux $^{13}C$. (durée de la pulsation: 21 µs = $90^{o}$, délai d'attente entre chaque accumulation supérieur à $5 \cdot T_1$). L'effet Overhauser est obtenu en mesurant ces tracés, le rapport des intégrations des signaux avec et sans découplage protons correspondant à 1 + NOE.

3.5.3. Mesure des couplages J ($^{13}C$-$^{13}C$).

Les échantillons servant aux mesures de J ($^{13}C$-$^{13}C$) sont des mélanges de 90% poids de substrat avec 10% de $C_6D_6$. Les mesures sont effectuées sur l'appareil WP 60-DS. Les conditions généralement utilisées sont les suivantes :

largeur spectrale : 375 Hz; digitalisation du signal de précession libre sur 4096 mots-mémoire (résolution : 0,18 Hz/mot) ; élargissement des signaux par multiplication exponentielle : 0,3 Hz. Environ 5000 accumulations sont nécessaires pour faire ressortir visiblement les satellites de couplage du bruit de fond (durée de l'expérience environ 8 heures).

La figure 3.3. est une illustration des spectres obtenus dans ces conditions.

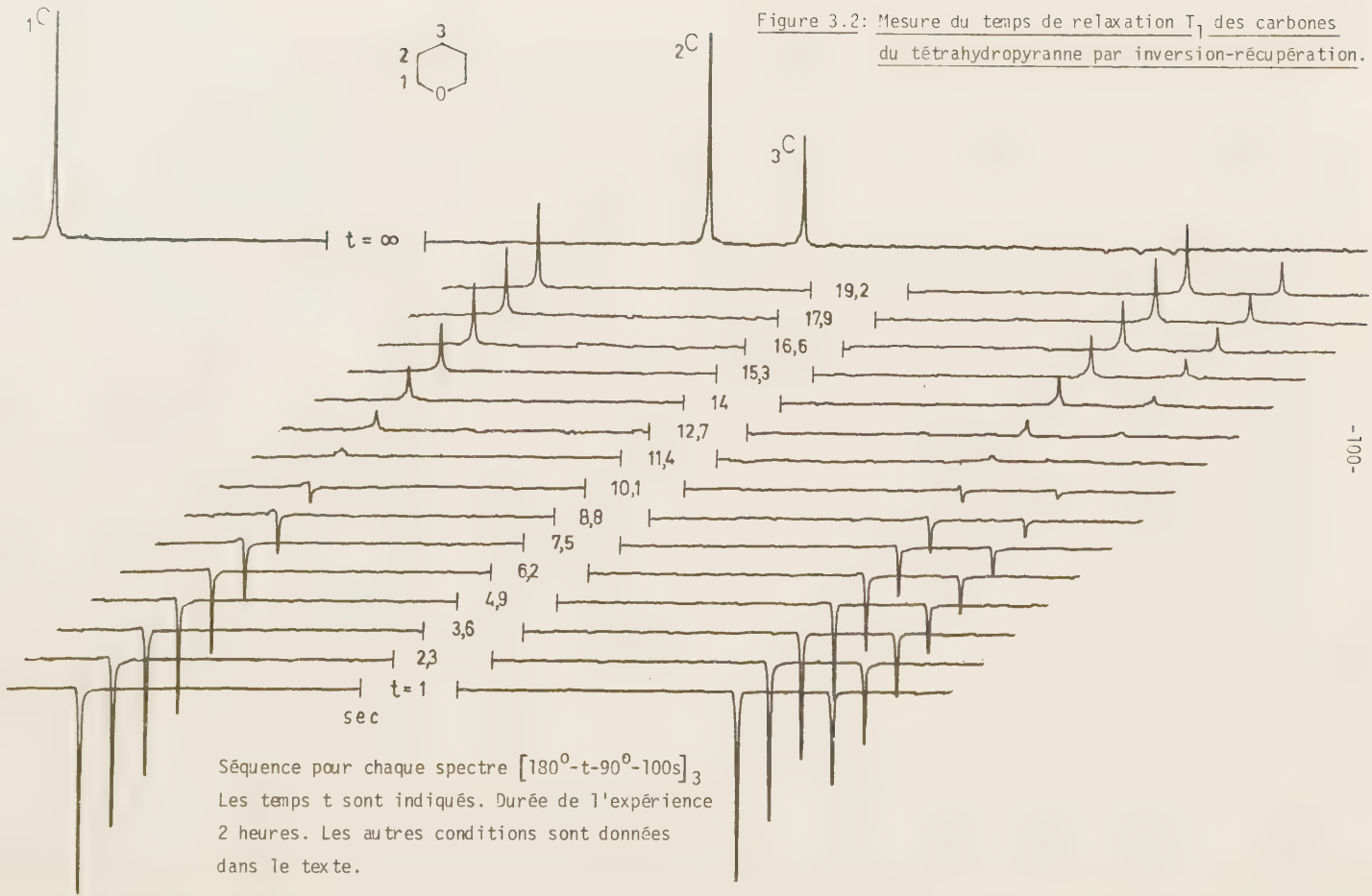
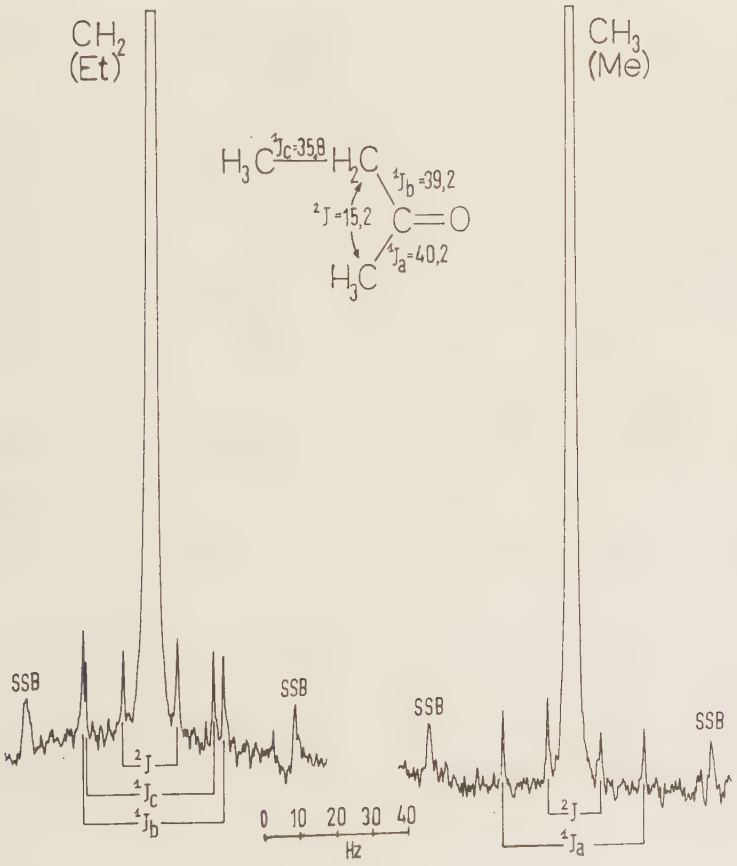



Figure 3.2: Mesure du temps de relaxation $T_1$ des carbones du tétrahydropyranne par inversion-récupération.

Séquence pour chaque spectre $[180^{o}\text{-}t\text{-}90^{o}\text{-}100s]_3$
Les temps t sont indiqués. Durée de l'expérience 2 heures. Les autres conditions sont données dans le texte.

Figure 3.3: Partie du spectre R.M.N.P.F.T. -carbone 13 de l'éthyl méthyl cétone : mise en évidence de couplages $^{13}C-^{13}C$.

Les conditions d'observation sont indiquées dans le texte. (p. 99)



3.6. Traitement des données expérimentales.

Tous les calculs concernant ce paragraphe sont effectués sur l'ordinateur C.D.C.-Cyber 7326 du centre de calcul de l'école polytechnique fédérale de Lausanne.

3.6.1. Calcul des temps de relaxation $T_1$-$^{13}C$ : programme fortran "RELAX".

Par la méthode d'inversion-récupération le temps de relaxation $T_1$ d'un noyau est lié à l'intensité $A_t$ de son signal R.M.N. au temps t par la relation (1.57) :

$$\ln (A_\infty - A_t) = \ln 2A_\infty - t/T_1 \qquad (1.57)$$

où $A_\infty$ est la valeur limite de $A_t$ pour un grand intervalle de temps entre les pulsations $180^o$ et $90^o$. En rapportant $\ln (A_\infty - A_t)$ en fonction de t on obtient une droite d'ordonnée à l'origine $\ln 2A_\infty$ et de pente $-1/T_1$.

A partir des couples de données $(A_t,t)$, le programme "RELAX" calcule $T_1$ par l'intermédiaire d'un sous-programme de régression linéaire (méthode des moindres carrés). L'expression (1.57) montre que la valeur calculée de $T_1$ dépend fortement de la mesure expérimentale de $A_\infty$. Afin de minimiser les erreurs de détermination dues à cette dépendance, les calculs sont effectués par itération de la façon suivante :

- Une première détermination de $T_1$ est faite à partir de la valeur expérimentale de $A_\infty = A_\infty^1$ . L'ordonnée à l'origine de la droite calculée à cette occasion permet la détermination d'une nouvelle valeur de $A_\infty$, soit $A_\infty^2$ .
- $A_\infty^2$ sert à un nouveau calcul de $T_1$. Cette première itération fournit également une nouvelle valeur de $A_\infty$, soit $A_\infty^3$ qui sert de base à une deuxième itération et ainsi de suite.
- Le calcul s'arrête lorsque la différence de hauteur des pics pour t = 0 entre deux itérations successives est inférieure ou égale au bruit de fond BR du spectre expérimental, c'est à dire lorsque $|A_\infty^n - A_\infty^{n-1}| \leq BR$.

3.6.2. Calcul des formes de raie R.M.N.-$^{17}O$ : programme fortran "FORMOX".

Le programme FORMOX calcule la forme d'une courbe qui est la superposition de plusieurs lorentziennes à partir de la multiplicité, la hauteur relative, la largeur à mi-hauteur (DNU) et la séparation (fonction de la constante de couplage CJ) de ces lorentziennes. Il compare ensuite cette forme de courbe calculée à celle de la courbe expérimentale et répète les calculs de façon à ajuster DNU et CJ pour obtenir le meilleur accord entre les courbes.

La qualité de l'accord est jugée par la valeur des écarts absolus ECA (CJ,DNU) et relatifs ECP (CJ,DNU) définis par :

$$ECA\ (CJ,DNU) = \sum_{i=1}^{N} (I\ calc - I\ exp) \quad et \quad ECP\ (CJ,DNU) = \sum_{i=1}^{N} \left| \frac{Icalc - Iexp}{Iexp} \right|$$

où Iexp et Icalc sont les intensités à N intervalles réguliers des courbes expérimentales et des courbes calculées. Les écarts présentent un minimum plus ou moins prononcé pour un couple de valeurs de CJ et DNU. Ce minimum est comparé à la valeur des écarts ECA (O,DNU), ECP (O,DNU) obtenue dans l'hypothèse d'un couplage nul ce qui sert de critère final pour décider si un signal est une lorentzienne simple ou une superposition de raies, les différences entre ECA (O,DNU) et ECA (CJ,DNU) ou entre ECP (O,DNU) et ECP (CJ,DNU) n'étant significatives que lorsqu'elles diffèrent de plus d'un facteur trois.

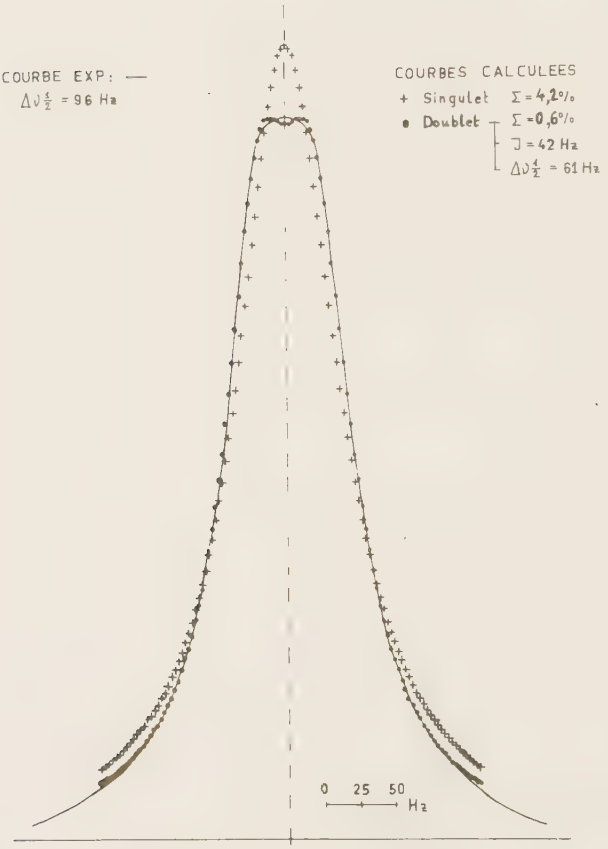
L'importance des écarts ECA (CJ,DNU) et ECP (CJ,DNU) n'est pas un critère suffisant pour la distinction car ces valeurs dépendent de nombreux facteurs tels l'incrément de variation des paramètres du programme, le nombre N des intensités Iexp et Icalc et, concernant la courbe expérimentale, le rapport signal/bruit, la position de la ligne de base et la correction de phase. Cette correction de phase est un facteur critique car une forte disymétrie du signal conduit à une surestimation de CJ et à une sousestimation de DNU pour l'une des moitiés, le contraire ayant lieu pour l'autre moitié. Un résultat ne sera considéré comme correct qu'à condition d'obtenir les mêmes valeurs CJ et DNU, dans les limites imposées par la résolution, pour les deux moitiés du spectre. Dans le programme, un degré de liberté supplémentaire est introduit quant au choix de la ligne de base afin de limiter les erreurs dues au bruit de fond.

La figure 3.4 est une illustration de l'analyse par FORMOX de la forme du signal R.M.N. de l'oxygène du groupe méthoxy du formiate de méthyle à $-30^{o}$C. A cette température seule une raie expérimentale de largeur à mi-hauteur 96 Hz est observée. L'analyse indique qu'il s'agit en réalité d'une superposition de deux lorentziennes de largeur à mi-hauteur 61 Hz et de séparation 42 ± 3 Hz. (chapitre 2.7) car la somme des écarts relatifs ECP (O,DNU) entre la courbe expérimentale et la meilleure lorentzienne est de 4,2% alors qu'on obtient une valeur de ECP (J,DNU) = 0,6% dans le cas d'une superposition de deux lorentziennes.[a),b)] Dans le but de tester le programme FORMOX nous avons analysé le signal de l'eau acidifiée. En accord avec le fait que le couplage $^{1}J$ ($^{17}O$-$^{1}H$) est détruit par échange rapide des protons, le programme détermine pour ce signal une lorentzienne unique de largeur à mi-hauteur $\Delta\nu_{\frac{1}{2}}$ = 14,4 Hz (valeur équivalente à la mesure expérimentale ). Le temps de relaxation $T_2$ = 22 ms. calculé d'après $T_2 = 1/\pi\Delta\nu_{\frac{1}{2}}$ est en bon accord avec la valeur de 25 ms. mesurée directement {175}.

a) un ajustement des courbes calculées aux courbes expérimentales selon un programme de régression donne les mêmes valeurs pour J. (Nguyên Thanh Tâm et W. Niederberger).

b) le découplage des hydrogènes du formiate de méthyle affine les raies d'oxygène 17. (C. Brevard, Bruker, Wissenburg, France).

Figure 3.4: Analyse de la forme du signal R.M.N. de l'oxygène du groupe méthoxy du formiate de méthyle à -30°C.
Comparaison courbes calculées (FORMOX)-courbe expérimentale.



## CONCLUSION - RESUME.

Du fait de la largeur relativement importante des raies R.M.N.-$^{17}O$, la technique de mesure par pulsations et transformée de Fourier n'est pas aussi favorable à la détection des signaux de l'oxygène 17 qu'à celle des signaux d'autres noyaux comme $^{1}H$ ou $^{13}C$. Cette technique apporte cependant, par rapport à la méthode de mesure antérieure en onde continue, certains avantages notables (accumulations rapides, verrouillage champ-fréquence, signaux non élargis par modulation...). Ces avantages se traduisent entre autre par une meilleure précision sur les mesures des déplacements chimiques et des temps de relaxation quadrupolaire ainsi que par l'obtention de nouvelles données telles des couplages spin-spin $^{2}J$ ($^{17}O$-$^{1}H$).

Dans le but de mieux définir la gamme des déplacements chimiques $^{17}O$ et d'étudier leurs variations en fonction de la nature de substituants alkyles, nous avons mesuré les $\delta^{17}O$ d'une série d'éthers, d'aldéhydes et de cétones aliphatiques ainsi que ceux des composés du type RXCO où R est un groupe alkyle et X = Cl, OH, OR, $NH_2$.
L'étude des blindages selon la théorie de Karplus-Pople conduit à la conclusion que les déplacements chimiques $^{17}O$ sont régis par les variations de la contribution paramagnétique au blindage nucléaire total donnée par:

$\sigma_p = K \cdot (\Delta E)^{-1} \cdot \langle r^{-3} \rangle_{2p} \cdot \Sigma Q_{AB}$. La valeur de $(\Delta E)^{-1}$, défini comme l'inverse de l'énergie d'excitation moyenne, détermine la position générale de résonance des oxygènes univalents (C-O-C) à champ magnétique supérieur par rapport à la position de résonance des oxygènes bivalents (C=O). Les variations de $\Delta E$ sont également dominantes pour expliquer l'échelle des $\delta^{17}O$ des éthers et pour interpréter le blindage des cétones par rapport aux aldéhydes. Cependant d'autres facteurs comme la modification de polarité des liaisons C=O doivent être invoqués pour expliquer la gamme des $\delta^{17}O$ dans la série des aldéhydes ou dans celle des cétones.

Il existe une corrélation linéaire entre les déplacements chimiques $^{17}O$ des éthers R-O-R' et ceux du carbone des alcanes correspondants R-$CH_2$-R'. La prévision des $\delta^{17}O$ dans cette série peut donc se faire selon les règles d'additivité décrites pour le calcul des $\delta^{13}C$ des alcanes. Par ailleurs l'analyse détaillée des relations liant les déplacements chimiques des atomes de carbone des éthers et des alcanes homologues met en évidence l'importance des diverses interactions non liantes résultant de modifications conformationnelles provoquées par le remplacement du groupe méthylène par un oxygène. Les paramètres R.M.N. de diverses conformations d'éthers ont pû être déterminés. Ainsi l'effet $\gamma^{C}_{Oa}$ défini comme la modification de déplacement chimique - $^{17}O$ due au remplacement d'un hydrogène en position $\gamma$

antipériplanaire de l'oxygène par un carbone est un déblindage de 5 p.p.m. alors que l'effet $\gamma^{C}_{Og}$ (carbone en position $\gamma$ gauche de l'oxygène) est un blindage de -10 p.p.m.

Il existe aussi une corrélation linéaire entre les $\delta^{17}O$ des aldéhydes et des cétones et les $\delta^{13}C$ des carbones méthylèniques des alcènes homologues $\geq C=\underline{C}H_2$. Du fait de cette corrélation, la loi d'additivité établie en R.M.N.-$^{13}C$ est applicable à l'oxygène. Des termes correctifs supplémentaires de déblindage de l'oxygène doivent cependant être introduits dans cette relation d'additivité construite en définitive sur 6 paramètres.

L'origine de ces termes correctifs est difficile à établir. Les conformations préférentielles des aldéhydes et cétones permettent de les expliquer partiellement. L'étude des $\delta^{17}O$ et $\delta^{13}C$ des atomes du groupe carbonyle dans la série RXCO confirme que ces déplacements chimiques sont liés aux modifications de la polarité des liaisons C=O. Par contre, les termes correctifs ne sont pas éclaircis pour autant et l'étude des couplages $^{1}J_{HC}$, $^{1}J_{CC}$ des atomes en $\alpha$ du carbonyle avec le carbone de ce groupe dans une série d'aldéhydes et de méthyl cétones aliphatiques ( R = Me, Et, $^{i}Pr$, $^{t}Bu$) n'apporte pas de complément d'information. Par contre les couplages $^{2}J_{CH}$ et $^{2}J_{CC}$ entre atomes en $\alpha$ du carbonyle diminuent régulièrement lorsqu'on augmente le nombre de groupes méthyle dans cette série. Cette diminution est à mettre en relation avec des modifications de l'angle $C_{\alpha}$-CO-H ou $C_{\alpha}$-CO-$C_{\alpha}$, susceptibles d'être également à l'origine des termes correctifs.

Dans une série d'éthers cycliques, la détermination expérimentale des temps de relaxation spin-réseau et des effets Overhauser des carbones du cycle ainsi que la mesure des temps de relaxation de l'oxygène permettent de calculer la valeur de la constante de couplage quadrupolaire de l'oxygène de ces composés. Cette valeur est de 11,3 ± 1,4 MHz pour les éthers $\overline{(CH_2)_n O}$ avec $n \geq 3$ et par extension pour les éthers aliphatiques. Elle n'est pas modifiée par les interactions entre orbitales non liantes dans le dioxanne-1,3, le dioxanne-1,4 et le trioxanne-1,3,5. La C.C.Q. de l'oxiranne, calculée à partir de modèles d'anisotropie de réorientation est inférieure (comprise entre 7,9 et 11,3 MHz).

Dans la cyclohexanone et les aldéhydes RCHO (R = Me, Et, $^{i}Pr$, $^{t}Bu$), la valeur de la C.C.Q. -$^{17}O$ déterminée selon la même méthode est de 10,2 ± 1,2 MHz. La différence entre cette valeur et celle des éthers explique le fait que les signaux des oxygènes univalents des esters soient généralement un peu plus larges que les signaux des oxygènes doublement liés de ces composés. Pour les lactones, l'examen des largeurs de ligne $^{17}O$ semble indiquer qu'il existe une différence plus importante dans les C.C.Q. des oxygènes C-O-C et C=O.

L'analyse de la forme des signaux R.M.N.-$^{17}O$ de quelques composés organiques a été faite dans le but d'extraire des constantes de couplage à longue distance $^{17}O$-$^{1}H$ mal ou non résolues du fait de la largeur de ces signaux. Pour les éthers cycliques, l'acétaldéhyde et l'acétone, les constantes de couplage déterminées se groupent de la façon suivante :

$$^{2}J\ (-\overset{H}{\overset{\curvearrowright}{C}}-O-R) \simeq {}^{2}J\ (\overset{H}{\overset{\curvearrowright}{C}}=O) \simeq 4\text{-}5\ Hz.$$

$$^{3}J\ (-\overset{H}{\overset{\curvearrowright}{C}}-\overset{\curvearrowright}{C}-O-R) = {}^{3}J\ (-\overset{H}{\overset{\curvearrowright}{C}}-\overset{\curvearrowright}{C}=O) \simeq 0\ Hz.$$

Des couplages plus importants entre l'hydrogène en $\alpha$ du carbonyle et l'oxygène des groupes -OR et >C=O (respectivement $^{2}J$ = 42 Hz et 10 Hz) ont été mesurés ou calculés pour les formiates de méthyle et d'éthyle. La valeur obtenue pour l'acide formique ($^{2}J \simeq 2\ 0$ Hz) laisse supposer que les différentes constantes des esters sont de signe opposé.

BIBLIOGRAPHIE


{1} E.M. Purcell, H.C. Torrey et R.V. Pound. Phys. Rev. 69, 37 (1946)

{2} F. Bloch, W.W. Hansen et M. Packard. Phys. Rev. 69, 127 (1946)

{3} W.G. Proctor et F.C. Yu. Phys. Rev. 77, 716 (1950)

{4} J.T. Arnold, S.S. Dharmatti et M.E. Packard, J. Chem. Phys. 19, 507 (1951)

{5} W.G. Proctor et F.C. Yu. Phys. Rev. 81, 20 (1951)

{6} F. Bloch. Phys. Rev. 70, 460 (1946)

{7} F. Alder et F.C. Yu. Phys. Rev. 81, 1067 (1951)

{8} H.A. Christ. Helv. Phys. Acta, 33, 572 (1960)

{9} H.A. Christ, P. Diehl, H.R. Schneider et H. Dahn, Helv. Chim. Acta 44, 865, (1961)

{10} B.L. Silver et Z. Luz. Quart. Rev. (London), 21, 458 (1967)

{11} D. Samuel et F. Steckel. Bibliography of the stable isotope of oxygen. Pergamon Press, London (1959), puis articles des mêmes auteurs dans International Journal of Applied Radiation and Isotope : 11, 190 (1961); 16, 97 (1965) 19, 175 (1968)

{12} R.R. Ernst et W.A. Anderson. Rev. Sci. Instrum. 37, 93 (1966)

{13} T.C. Farrar et E.D. Becker, Pulse and Fourier transform N.M.R. Academic Press, New-York (1971).

{14} D.G. Gillies et D. Shaw. Ann. Reports on N.M.R. Spectroscopy 5A, 557 (1972)

{15} E.D. Becker. Applied Spectroscopy 26, (4), 421 (1972)

{16} D.A. Netzel, Applied Spectroscopy 26, (4), 430 (1972)

{17} I.J. Lowe et R.E. Norberg. Phys. Rev. 107, 46 (1957)

{18} S. Schäublin, H. Höhener et R.R. Ernst. J. Magn. Reson. 13, 196 (1974)

{19} J.A. Pople. Disc. Far. Soc. 34, 7 (1962)

{20} J.A. Pople, J. Chem. Phys. 37, 53 et 60 (1962)

{21} N.F. Ramsey. Phys. Rev. 78, 699 (1950)

{22} N.F. Ramsey. Phys. Rev. 86, 243 (1952)

{23} A. Saïka et C.P. Slichter. J. Chem. Phys. 22, 26 (1954)

{24} J.B. Stothers, $^{13}C$ N.M.R. Spectroscopy, Academic Press, New-York (1972)

{25} G.C. Levy, Topic in carbon-13 N.M.R. Spectroscopy, volume 1, J. Wiley and Sons, New-York (1974) p. 38

{26} J.G. Batchelor, J.H. Prestegard, R.J. Cushley et S.R. Lipsky. J. Amer. Chem. Soc. 95, 6358 (1973)

{27} J.G. Batchelor. J. Amer. Chem. Soc. 97, 3410 (1975)

{28} H. Günther, H. Schmickler, H. Königshofen, K. Recker et E. Vogel. Angew. Chemie 85, 261 (1973)

{29} W.E. Lamb. Phys. Rev. 60, 817 (1941)
{30} J.C. Slater. Phys. Rev. 36, 57 (1930)
{31} T. Yonezawa, I. Morishima et H. Kato. Bull. Chem. Soc. Japan 39, 1398 (1966)
{32} J.A. Pople. Mol. Phys. 7, 301 (1964)
{33} M. Karplus, J.A. Pople. J. Chem. Phys. 38, 2803.
{34} G. J. Martin, M.L. Martin et S. Odiot. Org. Magn. Reson. 7, 2 (1975)
{35} E. Breitmaier et W. Voelter. $^{13}C$ N.M.R. Spectroscopy, Verlag Chemie GmbH, Weinheim (1974)
{36} B.N. Figgis, R.G. Kidd et R.S. Nyholm. Proc. Royal Soc. London A269, 469 (1962)
{37} R.G. Kidd. Can. J. Chem. 45, 605 (1967)
{38} W.H. De Jeu. Mol Phys. 18, 31 (1970)
{39} D.J. Sardella et J.B. Stothers. Can. J. Chem. 47, 3089 (1969)
{40} L.O. Andersson et J. Mason. J. Chem. Soc. Dalton, 202 (1974)
{41} G.B. Savitsky, K. Namikawa et G. Zweifel. J. Phys. Chem. 69, 3105 (1965)
{42} G.B. Savitsky, R.M. Pearson et K. Namikawa. J. Phys. Chem. 69, 1425 (1965)
{43} R. Ditchfield, D.P. Miller et J.A. Pople. J. Chem. Phys. 54, 4186 (1971)
{44} P.D. Ellis, G.E. Maciel et J.W. McIver J. Amer. Chem. Soc. 94, 4069 (1972)
{45} D.M. Grant et E.G. Paul. J. Amer. Chem. Soc. 86, 2984 (1964)
{46} L.P. Lindeman et J.Q. Adams. Anal. Chem. 43, 1245 (1971)
{47} J. Mason. J. Chem. Soc. A, 1038 (1971)
{48} D.E. Dorman, M. Jautelat et J.D. Roberts. J. Org. Chem. 36, 2757 (1971)
{49} H. Brouwer et J.B. Stothers. Can. J. Chem. 50, 1361 (1972)
{50} J.D. Roberts, F.J. Weigert, J.L. Kroschwitz et H.J. Reich. J. Amer. Chem. Soc. 92, 1338 (1970)
{51} C. Konno et H. Hikino. Tetrahedron 32, 325 (1976)
{52} E.A.C. Lücken. Nuclear Quadrupole coupling constants, Academic Press, New-York (1969)
{53} A. Abragam. Les principes du magnétisme nucléaire, P.U.F, Paris (1961)
{54} S. Geschwind, G.R. Gunther-Mohr et G. Silvey. Phys. Rev. 85, 474 (1957)
{55} M.J. Stevenson et C.H. Townes. Phys. Rev. 107, 635 (1957)
{56} R.A. Kamper, K.R. Lea et C.D. Lustig. Proc. Phys. Soc. 70B, 897 (1957)
{57} N. Bessis, H. Lefèbvre-Brion et C.M. Moser. Phys. Rev. 128, 213 (1962)
{58} H.P. Kelly. Phys. Rev. 180, 55 (1969)
{59} T. K. Ha et H. Labhart. Z. Naturforsh. 26, 1939 (1971)
{60} P. Olympia et B.M. Fungs. Chem. Phys. Lett. 6, 87 (1970)
{61} C.H. Townes et B.P. Dailey. J. Chem. Phys. 17, 782 (1949)
{62} J.P. Kintzinger et J.M. Lehn dans nitrogen N.M.R. R. Witanowsky et G.A. Webb, ed. Plenum Press, London New-York (1973)

{63} E.A.C. Lûcken. Trans. Farad. Soc. 57, 729 (1961)
{64} J.R. Lyerla et D.M. Grant. Int. Rev. Sci, Phys. Chem. Ser. One. 155,1972
{65} G.C. Levy.Accounts Chem. Res. 6, 161 (1973)
{66} T.C. Farrar. Ann. Rev. Phys. Chem. 23, 193 (1972)
{67} K. F. Kuhlmann, D.M. Grant, R.K. Harris. J. Chem. Phys. 52, 3439 (1970)
{68} I. Solomon. Phys. Rev. 99, 559 (1955)
{69} W.A. Anderson, R. Freeman et H. Hill. Pure Appl. Chem. 32, 27 (1972)
{70} L.G. Werbelow et D.M. Grant. J. Chem. Phys. 63, 544 (1975)
{71} L.G. Werbelow et D.M. Grant J. Chem. Phys. 63, 4742 (1975)
{72} D.E. Woessner. J. Chem. Phys. 37, 647 (1962)
{73} D.E. Woessner, B.S. Snowden et E.T. Strom Mol. Phys. 14, 265 (1968)
{74} W.T. Huntress. J. Chem. Phys. 48, 3524 (1968)
{75} J. Reuben, A. Tzalmona et D. Samuel. Proc. Chem. Soc. 1962, 353
{76} A.E. Florin et M. Alei. J. Chem. Phys. 47, 4268 (1967)
{77} S.W. Rabideau et H.G. Hecht. J. Chem. Phys. 47, 544 (1967)
{78} L.J. Burnett et A.H. Zeltmann. J. Chem. Phys. 60, 4636 (1974)
{79} H. Versmold et C. Yoon. Ber. Buns. Phys. Chem. 76, 1164 (1972)
{80} M. Broze et Z. Luz. J. Phys. Chem. 73, 1600 (1969)
{81} I.S. Solomon, J.K. Raney, A.J. Kacmarck, R.G. Maguire et G.A. Noble. J. Amer. Soc. 89, 2015 (1967)
{82} H.A. Christ et P. Diehl. Helv. Phys. Acta 36, 170 (1963)
{83} G.A. Gray et T.A. Albright. J. Amer. Chem. Soc. 98, 3857 (1976)
{84} M. Alei. J. Chem. Phys. 43, 2904 (1965)
{85} R.R. Vold et R.L. Vold. J. Chem. Phys. 61, 4360 (1974)
{86} J. Shamir, H. Selig, D. Samuel et J. Reuben. J. Amer. Chem. Soc. 87, 2359 (1965)
{87} J. Reuben et S. Brownstein. J. Mol. Spectros. 23, 96 (1967)
{88} T. Axenrod et G.A. Webb. N.M.R. spectroscopy of nuclei other than protons. Chapitre 13 de G.E. Maciel. J. Wiley and Sons, New-York (1974)
{89} R.M. Lynden-Bell et N. Sheppard. Proc. Roy. Soc. London Ser. A, 269, 385 (1962)
{90} J. L. Marshall, D.E.Müller, S.A. Conn, R. Seiwell, A.M. Ihrig. Acc. Chem. Res. 7, 333 (1974)
{91} R.M. Lynden-Bell et R.K. Harris . Nuclear magnetic resonance spectroscopy, Nelson and Sons Ed. Belfast (1969)
{92} J. Dale.Tetrahedron 30, 1683 (1974)
{93} M. Christl, H.J. Reich et J.D. Roberts. J. Amer. Chem. Soc. 93, 3563 (1971)
{94} E. Lippmaa et T. Pehk. Eesti N.S.V. Tead. Akad. Toim. Keem. Geol. 17, 210 (1962)

{95} Handbook of Chemistry and Physics 55th ed. The Chemical Rubber Co. Ohio,(1974)

{96} D.K. Dalling et D.M. Grant. J. Amer. Chem. Soc. 89, 6612 (1967)

{97} E.L. Eliel, W.F. Bailey, L.D. Kopp, R.L. Willer, D.M. Grant, R. Bertrand, K.A. Christensen, D.K. Dalling, M.W. Dach, E. Wenkert, F.M. Schell & D.W. Cochran. J. Amer. Chem. Soc, 97, 322 (1975)

{98} J. Dale et D.G.T. Greig Acta Chem. Scand. B28, 697 (1974)

{99} W.A. Ayer, L.M. Browne, S. Fung et J.B. Stothers. Can. J. Chem. 54, 3272(1976)

{100} D. Quarroz. Travail de diplôme, institut de chimie organique de l'Université de Lausanne. 1973.

{101} P. Maroni et J.E. Dubois. J. Chim. Physique 1954, 402.

{102} J.E. Dubois. Bull. Soc. Chim. France 1956, 1058.

{103} J.E. Dubois et A. Cosse-Barbi. Spectrochim. Acta 28A, 523 (1972)

{104} H. Oshima. Bull. Chem. Soc. Japan 34, 846 (1961)

{105} J.B. Stothers et P.C. Lauterbur. Can. J. Chem. 42, 1563 (1964)

{106} G.E. Maciel. J. Chem. Phys. 42, 2746 (1965)

{107} L.M. Jackmann et D.P. Kelly. J. Chem. Soc. (B) 1970, 102.

{108} J.E. Dubois, J.P. Doucet et B. Tiffon. J. Chim. Physique 1973, 805

{109} F.J. Weigert et J.D. Roberts. J. Amer. Chem. Soc. 92, 1347 (1970)

{110} J.B. Stothers et C.T. Tan. Can.J. Chem. 52, 308 (1974)

{111} G.J. Abruscato, R.G. Binder et T.T. Tidwell. J. Org. Chem. 37, 1787 (1972)

{112} R.A. Friedel et H.L. Retcofsky. J. Amer. Chem. Soc.85, 1300 (1963)

{113} G.J. Abruscato, P.D. Ellis et T.T. Tidwell. J. Chem. Soc. Commun. 1972, 988

{114} A.J. Jones et D.M. Grant. d'après réf.24

{115} G.B. Savitsky, P.D. Ellis, K. Namikawa et G.E. Maciel. J. Chem. Phys. 49, 2395 (1968)

{116} E. Lippmaa, T. Pehk et J. Paasivirta. Org.magn.Res. 5, 277 (1973)

{117} O. Eisenstein. Communication privée. Résultats non publiés.

{118} Programme Gaussian 70 n° 236 du Q.C.P.E. de W.J. Hehre, W.A. Lathan, R. Ditchfield, M.D. Newton et J.A. Pople.

{119} L. Libit et R. Hoffmann. J. Amer. Chem. Soc. 96, 1370 (1974)

{120} G J. Karabatsos et D.J. Fenoglio. Topics in Stereochemistry, Vol. 5, Wiley and Sons, New-York (1970)

{121} C. Romers et J.E.G. Creutzberg. Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 75, 336 (1956)

{122} Nguyên Thanh Tâm et J.P. Kintzinger. Résultats non publiés.

{123} K.D. Summerhays et G.E. Maciel. J. Amer. Chem. Soc. 94, 8343 (1972)

{124} E.R. Malinowsky, L.Z. Pollara, et J.P. Larmann. J. Amer. Chem. Soc. 84, 2649 (1962)

{125} R.M. Hammaker. Can. J. Chem. 43, 2916 (1965)

{126} G.A. Gray, P.D. Ellis, D.D. Traficante et G.E. Maciel. J. Magn. Reson. 1, 41 (1969)

{127} G.A. Gray, G.E. Maciel, P.D. Ellis. J. Magn. Reson. 1, 407 (1969)

{128} O. Yamamoto, M. Watabé et O. Kikuchi. Mol. Phys. 17, 249 (1969)

{129} J.A. Pople et A.A. Bothner-By. J. Chem. Phys. 42, 1339 (1964)

{130} B.L. Shapiro, R.M.Kopchik et S.J. Ebersole. J. Chem. Phys. 39, 3154 (1963)

{131} B. Sunners, L.H. Piette et W.G. Schneider. Can. J. Chem. 38, 681 (1960)

{132} a) J. Verhoeven, A. Dynamus et H. Bluyssen. J. Chem. Phys. 50, 3330 (1969)

b) H.W. Spiess, B.B. Garrett, R.K. Sheline et S.W. Rabideau J. Chem. Phys. 51, 1201 (1969)

c) D.T. Edmons et A. Zussman. Phys. Letters A, 41, 167 (1972)

{133} W.H. Flygare et J.T. Lowe. J. Chem. Phys. 43, 3645 (1965)

{134} P. Gerber cité dans réf. {59}

{135} B. Rosenblum et A.H. Nethercot Jr. J. Chem. Phys. 27, 826 (1957)

{136} Y. Hsieh, J.C. Koo et E.C. Hahn. Chem. Phys. Lett. 13, 563 (1972)

{137} D.A. Sweigart et D.W. Turner. J. Amer. Chem. Soc. 94, 5599 (1972)

{138} G.L. Cunningham, A.W. Boyd, R.J. Meyers, W.D. Gwinn et W.I. Le Van J. Chem. Phys. 19, 676 (1951)

139 R.A. Creswell. Mol. Phys. 30, 217 (1975)

{140} "Interatomic distances", Special publ. 11 et 18 of the Chem. Soc. (London), (1958) et (1965)

{141} G.C. Levy et I.R. Peat. J. Magn. Reson. 18, 500 (1975)

{142} C.A. Coulson et W.E. Moffitt. Phil. Mag. 40, 1 (1949)

{143} R. Hoffmann, Ph.D. Mollère et E. Heilbronner J. Amer. Chem. Soc. 95, 4860 (1973)

{144} J.B. Lambert, J.J. Papay, S.A. Khan, K.A. Kappauf et E.S. Magyar. J. Amer. Chem. Soc. 96, 6112 (1974)

{145} S. Berger, F.R. Kreissl, D.M. Grant et J.D. Roberts. J. Amer. Chem. Soc. 97, 1805 (1975)

{146} K.T. Gillen et J.E. Griffiths . Chem. Phys. Lett. 17, 359 (1972)

{147} J.P. Kintzinger et J.M. Lehn. Mol. Phys. 27, 491 (1974)

{148} J.P. Kintzinger et J.M. Lehn. Mol. Phys. 22, 273 (1971)

{149} A. Colligiani, R. Ambresotti, R. Angelone. J. Chem. Phys. 52, 5022 (1970)

{150} C.T. O'Konski, T.J. Flautt. J. Chem. Phys. 27, 815 (1957)

{151} G.R. Gunther-Mohr, A.L. White, A.L. Schawlow, W.E. Good, et D.K. Coles Phys. Rev. 94, 1184 (1954)

{152} J. Nagy, J. Réffy et I. Kádas. Acta Chim. Acad. Scient. Hungaricae 62, 413 (1969)

{153} Organikum, Deutscher Verlag der Wissenchaften, Berlin 1971, p. 223

{154} U. Schoelkopf et W. Pitteroff Ber. 97, 636 (1964)

{155} Phan-Thi-Phuang-Mai, travail de diplôme, institut de chimie organique de l'Université de Lausanne, 1973

{156} W. Baker et F.B. Field J. Chem. Soc. 1932, 90.

{157} J.F. Norris et G.W. Rigby. J. Amer. Chem. Soc. 54, 2088 (1932)

{158} S.A. Crima. Chem. Abstracts 52, P 13240g (1958)

{159} J.L. Erickson et W.A. Ashton. J. Amer. Chem. Soc. 63, 1769 (1941)

{160} J.F. Spencer et M. Le Pla. Z. anorg. allgem. Chem. 65, 10 (1909)

{161} E.L. Eliel et M.C. Knoeber. J. Amer. Chem. Soc. 90, 3444 (1968)

{162} E. Fourneau, G. Benoît et R. Firmenich. Bull. Soc. Chim. France 47, 866 (1930)

{163} P. Maroni, L. Cazaux, J.P. Gorrichon, P. Tisnes et J.G. Wolf. Org. Magn. Reson. 5, p. 517 et 523 (1973)

{164} G. Descotes. Université Claude Bernard de Lyon, communication privée.

{165} H.C. Brown et A. Tsukamoto. J. Amer. Chem. Soc. 86, 1089 (1964)

{166} L. Duhamel, P. Duhamel et A. Jarry. Bull. Soc. Chim. France 1970, 1797.

{167} L. Schmerling. J. Amer. Chem. Soc. 68, 1654 (1946)

{168} D. Canet, C. Goulon-Ginet, J.P. Marchal. J. Magn. Reson. 22, 537 (1976)

{169} I.M. Armitage, H.P. Huber, D.H. Live, H. Pearson et J.D. Roberts. J. Magn. Reson. 15, 142 (1974)

{170} R. Freemann, H.D. Hill et R. Kaptein. J. Magn. Reson. 7, 82 (1972)

{171} R.A. Assink. J. Magn. Reson. 12, 88 (1973)

{172} E. Von Goldammer, H.D. Lüdemann et O. Röder. Chem. Phys. Letters 26, 387 (1974)

{173} D.M. Grant, R.J. Pugmire, E.P. Black et K.A. Christensen. J. Amer. Chem. Soc. 95, 8465 (1973)

{174} S. Berger, F.R. Kreissl et J.D. Roberts. J. Amer. Chem. Soc. 96, 4348 (1974)

{175} J.C. Hindman, A. Svirmickas et M. Wood. J. Phys. Chem. 74, 1266 (1970)

{176} R.E. Carhart et C. Djerassi J. Chem. Soc. Perkin II, 1753 (1973)

{177} J. Jousset, Aide mémoire de chimie. Ed. Dunod (Paris), 68$^{e}$ éditions (1966)